

Colour photographic silver halide material

Colour photographic silver halide material

Patent Number: ☐ US2003064331

Publication date: 2003-04-03

Inventor(s): MISSFELDT MICHAEL (DE); NIETGEN MARIA (DE); DRABER EDGAR (DE); FEIGL MATTHIAS (DE); HELLING GUNTER (DE); LY CUONG (DE); WEIMANN RALF (DE); WIESEN HEINZ (DE); KALUSCHKE THOMAS (DE); TEITSCHKEID HEINZ-HORST (DE)

Applicant(s):

Requested Patent: ☒ DE10055094

Application Number: US20010011561 20011105

Priority Number(s): DE20001055094 20001107

IPC Classification: G03C1/08; G03C1/16; G03C1/20; G03C1/46; G03C7/34; G03C1/34

EC Classification: G03C7/392A, G03C7/392B7B5

EC Classification: G03C7/392A; G03C7/392B7B5

Equivalents: ☐ JP2002182326

Abstract

A color photographic silver halide material which can be developed to form a negative, at least 95 mol % of the silver halides of which consist of AgCl, and which contains at least one light-sensitive silver halide emulsion layer, the silver halide of which contains at least one compound of formulae (I), (II) and (III): $[\text{IrCl}_n\text{F}_{6-n}]_2\text{-M}^{2+}$ (I) wherein n denotes 0 or an integer from 1 to 6 and M^{2+} denotes 1 or 2 cations with a total number of 2 positive charges, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_m\text{-M}^{m+}$ (II) wherein m denotes 2 or 3 and M^{m+} denotes 1 to 3 cations with a total number of m positive charges, wherein o denotes 0, 1 or 2 and R denotes an alkyl, aryl or aralkyl, is distinguished under scanning exposure and on analogue exposure by sharp contrast which is independent of exposure time and by a stable latent image



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 55 094 A 1

51 Int. Cl. 7:
G 03 C 7/30

21 Aktenzeichen: 100 55 094.0
22 Anmeldetag: 7. 11. 2000
43 Offenlegungstag: 29. 5. 2002

DE 100 55 094 A 1

71 Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

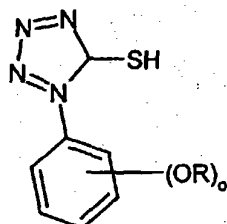
72 Erfinder:
Ly, Cuong, Dr., 50858 Köln, DE; Draber, Edgar, Dr.,
51519 Odenthal, DE; Feigl, Matthias, Dr., 51375
Leverkusen, DE; Hellring, Günter, Dr., 51519
Odenthal, DE; Kaluschke, Thomas, 42799
Leichlingen, DE; Mißfeldt, Michael, Dr., 42799
Leichlingen, DE; Nietgen, Maria, 51375 Leverkusen,
DE; Teitscheid, Heinz-Horst, 50939 Köln, DE;
Weimann, Ralf, Dr., 51373 Leverkusen, DE; Wiesen,
Heinz, 53881 Euskirchen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

57 Ein farbfotografisches, negativ entwickelndes Silberhalogenidmaterial, dessen Silberhalogenide zu wenigstens 95 Mol-% aus AgCl bestehen und das wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, deren Silberhalogenid mindestens eine Verbindung der Formeln (I), (II) und (III) enthält:
 $[\text{IrCl}_n\text{F}_{6-n}]^{2-} \cdot \text{M}^{2+}$ (I)
worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 und M^{2+} 1 oder 2 Kationen mit einer Gesamtzahl von 2 positiven Ladungen,
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{m-} \cdot \text{M}^{m+}$ (II)
worin m 2 oder 3 und M^{m+} 1 bis 3 Kationen mit einer Gesamtzahl von m positiven Ladungen,



(III)

worin o 0, 1 oder 2 und R Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, zeichnet sich durch einen von der Belichtungszeit unabhängigen steilen Kontrast bei scannender und bei Analogbelichtung und durch ein stabiles Latentbild aus.

DE 100 55 094 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein negativ entwickelndes farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, mit einem Träger, wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rottempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dessen Silberhalogenidemulsionen zu wenigstens 95 mol-% aus AgCl bestehen und das sich bei scannender Belichtung und bei Analogbelichtung durch einen von der Belichtungszeit unabhängigen steilen Kontrast und ein stabiles Latentbild auszeichnet.
- [0002] Fotomaterial wird für die Ausgabe von "digitalen Abzügen" an scannenden Fotobelichtern eingesetzt, bei denen die Belichtungseinheit die Bildinformation pixelweise, zeilenweise oder flächenweise mit gebündeltem Licht hoher Intensität (typischerweise aus Lasern, Licht emittierenden Dioden (LED), Geräten, die als DMD bezeichnet werden (digital micromirror device) bzw. vergleichbaren Einrichtungen) und sehr kurzen Belichtungszeiten pro Pixel (im Bereich Nano- bis Mikrosekunden) auf das Fotomaterial belichtet. Insbesondere bei hohen Dichten tritt dabei das Problem der Linienverwaschung auf. Dieses äußert sich bildmäßig durch eine unscharfe Abbildung von Kanten mit großem Dichteunterschied (z. B. Schriftzügen) im Motiv und wird anschaulich durch "Überstrahlung", "Farbsaumbildung", "Unschärfe" etc. beschrieben. Dies limitiert den ausnutzbaren Dichteumfang des Fotomaterials. Fotomaterialien für die Ausgabe von "digitalen Abzügen" mit hoher Bildqualität an scannenden Fotobelichtern mit LEDs oder Lasern dürfen daher bei hoher Farbdichte (Schwärzung) nur eine geringe Linienverwaschung aufweisen.

20

Stand der Technik und Aufgabe

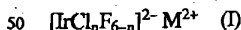
- [0003] Es ist aus EP 774 689 bekannt, dass zur Erzielung einer höheren Farbdichte ohne Farbsaumbildung bei der pixelweisen Belichtung mit gebündeltem Licht hoher Intensität (typischerweise aus Gas-, Diodenlasern, LED bzw. vergleichbaren Einrichtungen) und sehr kurzen Belichtungszeiten pro Pixel (typischerweise im Nano- bis Mikrosekundenbereich) die Gradation der lichtempfindlichen Schichten des verwendeten Colormegativ-Papiers in dem Belichtungszeit-Bereich möglichst steil sein soll.
- [0004] Es ist aus EP 350 046 und US 5 500 329 bekannt, dass die Gradation im Belichtungsbereich von Sekunden oder Millisekunden durch Dotierung der Silberhalogenide mit Metallionen von Übergangsmetallen der Gruppe II und der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente aufsteilen kann.
- [0005] Es ist aus EP 350 046 weiterhin bekannt, dass die Dotierung von Silberchlorid- oder Silberchloridbromidemulsionen mit Iridium- und Eisenverbindungen die Fluktuation der fotografischen Eigenschaften bei einem kontinuierlichen chemischen Prozess verringern kann.
- [0006] Weiterhin ist es aus JP 3 188 437, EP 476 602, JP 4 204 941, JP 4 305 644, EP 816 918 und EP 952 484 bekannt, dass die Dotierung von Silberchlorid- oder Silberchloridbromidemulsionen mit Iridium- und Eisenverbindungen in Kombination mit anderen Verbindungen oder mit anderen Maßnahmen den Reziprozitätsfehler der Emulsionen verringern kann.
- [0007] Es wurde aber gefunden, dass mit diesen Maßnahmen eine der wichtigsten fotografischen Eigenschaften, die Latentbildstabilität, nicht ausreichend ist.
- [0008] Aufgabe der Erfindung war, ein Material sowohl für die digitale Belichtung als auch für die Analogbelichtung bereitzustellen, das sich durch eine von den Belichtungszeiten unabhängige steile Gradation und ein stabiles Latentbildverhalten auszeichnet.

40

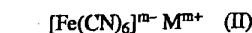
Gegenstand der Erfindung

45

- [0009] Überraschenderweise wird diese Aufgabe gelöst, wenn das eingangs beschriebene farbfotografische Material wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, die wenigstens eine Verbindung der Formeln (I), (II) und (III) enthält

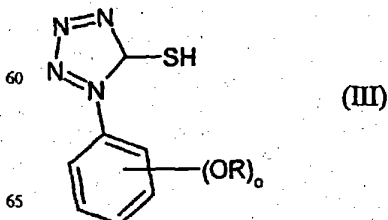


worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 und M^{2+} 1 oder 2 Kationen mit einer Gesamtzahl von 2 positiven Ladungen,



55

worin m 2 oder 3 und M^{m+} 1 bis 3 Kationen mit einer Gesamtzahl von m positiven Ladungen,



65

worin o 0, 1 oder 2 und R Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten.

- [0010] Die erfindungsgemäß verwendete Emulsion wird vorzugsweise entweder nach dem einfachen Doppelauf-

verfahren, nach einem Doppeleinlaufverfahren mit Vorfällung und Auffällung oder nach einem kombinierten Doppeleinlauf-Umlöseverfahren hergestellt.

[0011] Die Silberhalogenidemulsion enthält vorzugsweise Silberhalogenidkörner aus mindestens zwei unterschiedlichen Zonen, wobei der Kern durch ein Doppeleinlaufverfahren mit einer AgNO_3 -Lösung und einer Halogenidlösung, im Wesentlichen einer Chloridlösung und die Auffällung durch Umlösen einer sehr feinkörnigen Silberhalogenidemulsion (Mikratemulsion) auf die Vorfällung hergestellt werden.

[0012] Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden beim Doppeleinlaufverfahren vorzugsweise über die Halogenidlösung eingebracht.

[0013] Beim Doppeleinlauf-Umlöseverfahren wird die Verbindung der Formel (I) über die Mikratemulsion und die Verbindung der Formel (II) über die Halogenidlösung des Doppeleinlaufs oder beide Verbindungen werden über die Mikratemulsion eingebracht.

[0014] Die Verbindung der Formel (III) wird vorzugsweise vor oder während der chemischen Reifung zugesetzt.

[0015] Pro Mol Ag der Silberhalogenidemulsion werden vorzugsweise folgende Mengen eingesetzt:

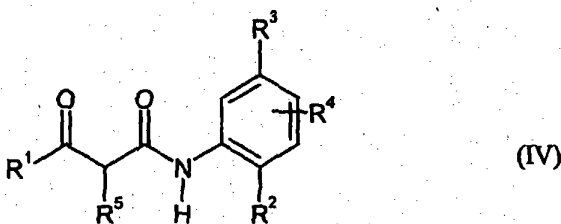
10 nmol bis 5 μmol Verbindung der Formel (I)

10 nmol bis 10 μmol Verbindung der Formel (II)

0,1 mmol bis 5 mmol Verbindung der Formel (III).

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Gelbkuppler, Purpurkuppler und Blaugrünkuppler aus den nachstehend aufgeführten Formeln (IV), (V), (VI) und (VII) verwendet.

[0017] Gelbkuppler



worin

R^1 Alkyl, Alkoxy, Aryl oder Hetaryl,

R^2 Alkoxy, Aryloxy oder Halogen,

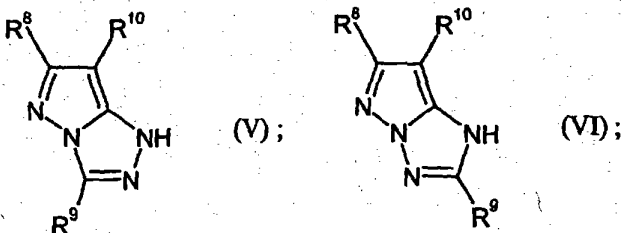
R^3 $-\text{CO}_2\text{R}^6$, $-\text{CONR}^6\text{R}^7$, $-\text{NHCO}_2\text{R}^6$, $-\text{NHSO}_2\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{SO}_2\text{NHCOR}^6$, $-\text{NHCOR}^6$,

R^4 Wasserstoff oder einen Substituenten,

R^5 Wasserstoff oder einen bei der Kupplung abspaltbaren Rest,

R^6 , R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten und einer der Reste R^2 , R^3 und R^4 ein Ballastrest ist.

[0018] Purpurkuppler



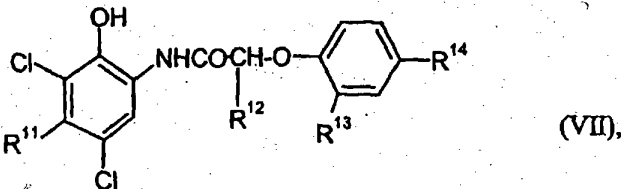
worin

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkyl, Aryl, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbamoyl oder Alkylsulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und wobei mindestens einer dieser Reste eine Ballastgruppe enthält, und

R^{10} Wasserstoff oder einen bei der chromogenen Kupplung abspaltbaren Rest bedeuten.

R^8 ist vorzugsweise tert.-Butyl; R^{10} ist vorzugsweise Chlor.

[0019] Blaugrünkuppler

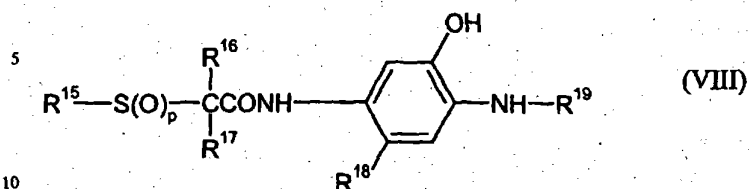


worin

R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} abhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten.

R^{11} ist bevorzugt CH_3 oder C_2H_5 .

R^{12} ist bevorzugt C_2 - C_6 -Alkyl,
 R^{13} und R^{14} sind bevorzugt t - C_4H_9 oder t - C_3H_{11} .

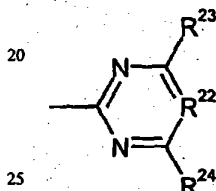


worin

R^{15} Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

R^{16} , R^{17} H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

15 R^{18} H oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe,
 R^{19} -COR²⁰, -CO₂R²⁰, -CONR²⁰R²¹, -SO₂R²⁰, -SO₂NR²⁰R²¹, -CO-CO₂R²⁰, -COCONR²⁰R²¹ oder eine Gruppe der For-
 mel



R^{20} Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

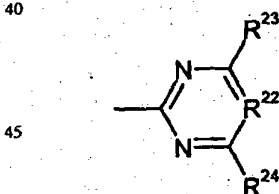
R^{21} H oder R²⁰,

R^{22} -N= oder -C(R²⁵)=

30 R^{23} , R^{24} , R^{25} -OR²¹, -SR²¹, -NR²⁰R²¹, -R²¹ oder Cl und
 p 1 oder 2 bedeuten.

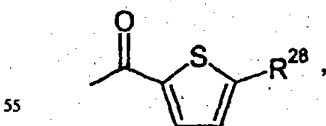
[0020] Innerhalb der Formel (VIII) sind folgende Gruppen von Kupplern bevorzugt:

- (1) Kuppler, worin p 1 bedeutet und R^{15} bis R^{25} die angegebene Bedeutung besitzen.
 35 (2) Kuppler, worin p 2, R^{19} -CO-R²⁶ und R²⁶ Alkenyl oder Hetaryl bedeuten und R^{15} bis R^{18} die angegebene Be-
 deutung besitzen.
 (3) Kuppler, worin p 2, R^{19} -SO₂R²⁷, -SO₂N(R²⁷)₂, -CO₂R²⁷, -COCO₂-R²⁷ oder -COCO-N(R²⁷)₂ und R²⁷ Alkyl,
 Aryl, Alkenyl oder Hetaryl bedeuten und R^{15} bis R^{18} die angegebene Bedeutung besitzen.
 40 (4) Kuppler, worin p 2, R^{19} einen Rest der Formel



bedeutet und R^{15} bis R^{18} und R^{22} bis R^{24} die angegebene Bedeutung besitzen.

50 (5) Kuppler, worin p 2 und R^{19} einen Rest der Formel



R^{28} H, Cl, CN, Br, F, -COR²⁹, -CONHR²⁹ oder CO₂R²⁹ und
 R^{29} Alkyl oder Aryl bedeuten.

60 [0021] In der Formel (VIII) und den Verbindungen (1) bis (5) haben die Substituenten folgende bevorzugte Bedeutung:

R^{15} Alkyl, Aryl,

R^{16} , R^{17} H, Alkyl, Aryl,

R^{18} H, Cl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio,

R^{22} -N=

65 R^{23} , R^{24} -OR²¹, -NR²⁰R²¹, -Cl

[0022] Ganz besonders bevorzugt bedeuten

R^{17} H und

R^{20} Alkyl oder Aryl.

[0023] Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig, verzweigt oder cyclisch und ihrerseits substituiert sein.

[0024] Aryl- und Hetarylreste können ihrerseits substituiert sein, wobei Aryl insbesondere Phenyl ist.

[0025] Mögliche Substituenten für die Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- bzw. Hetarylreste sind: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkenyloxy, Hydroxy, Alkylthio, Arylthio, Halogen, Cyano, Acyl, Acyloxy, Acylamino, wobei ein Acylrest von einer aliphatischen, olefinischen oder aromatischen Kohlen-, Carbon-, Carbamin-, Sulfon-, Sulfonamido-, Sulfon-, Phosphor-, Phosphon- oder Phosphorigsäure abstammen kann.

[0026] Beispiele für Blaugrünkuppler der Formel VII sind:

VII-1 mit $R^{11} = C_2H_5$, $R^{12} = n-C_4H_9$, $R^{13} = R^{14} = t-C_4H_9$,

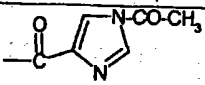
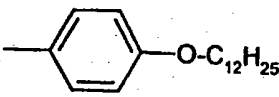
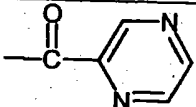
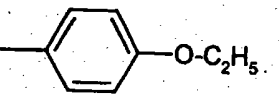
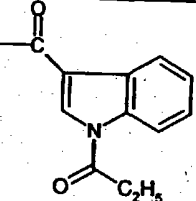
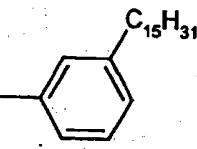
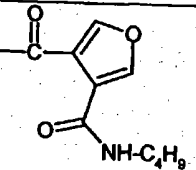
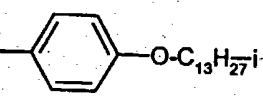
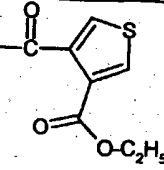
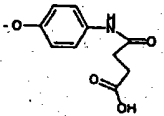
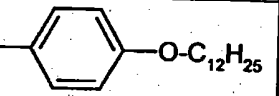
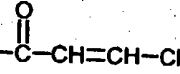
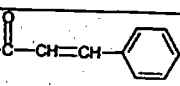
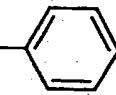
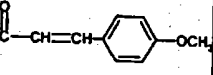
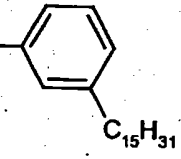
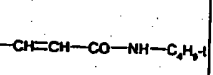
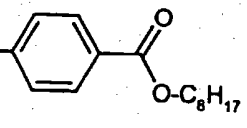
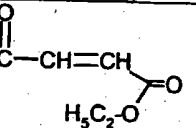
VII-2 mit $R^{11} = R^{12} = C_2H_5$, $R^{13} = R^{14} = t-C_5H_{11}$,

VII-3 mit $R^{11} = C_2H_5$, $R^{12} = n-C_3H_7$, $R^{13} = R^{14} = t-C_5H_{11}$,

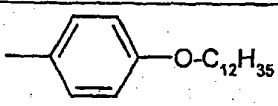
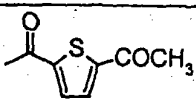
VII-4 mit $R^{11} = CH_3$, $R^{12} = C_2H_5$, $R^{13} = t-C_5H_{11}$.

[0027] Beispiele für Blaugrünkuppler der Formel (VIII) mit $p = 2$ sind:

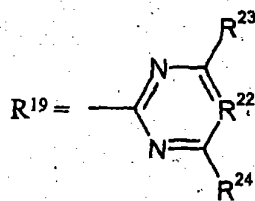
Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII -1	-C ₂ H ₅	H			-Cl
VIII -2	-C ₂ H ₅	H			-H
VIII -3	-C ₆ H ₁₃	H			-OCH ₂ CH ₂ - SCH ₂ COOH
VIII -4	-Phenyl	H			-Cl
VIII -5	-CH ₃	-CH ₃	-C ₁₆ H ₃₃		-Cl

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII -6	-Phenyl	H	-C ₁₂ H ₂₇		-SCH ₂ CH ₂ - COOH
VIII -7	-C ₂ H ₅	H			-O-CH ₂ - COOCH ₃
VIII -8	C ₁₂ H ₂₅	H			-Cl
VIII -9	-C ₃ H ₇ -i	H			-Cl
VIII -10	-CH ₃	-CH ₃			
VIII -11	-C ₂ H ₅	H			-Cl
VIII -12	-Phenyl	H	-C ₁₆ H ₃₃		H
VIII -13	-C ₁₂ H ₂₅	H			-Cl
VIII -14	-C ₄ H ₉	H			-OCH ₂ COOCH ₃
VIII -15	-CH ₃	-CH ₃			-Cl

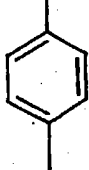
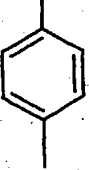
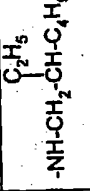
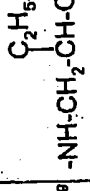
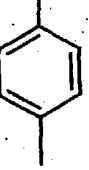
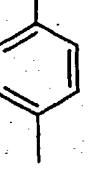
Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII -16	-C ₂ H ₅	H		-SO ₂ -C ₄ H ₉	-Cl
VIII -17	-C ₂ H ₅	H		-CO-O-C ₄ H ₉ -i	-Cl
VIII -18	-C ₃ H ₇ -i	H		-CO-CO-N(C ₄ H ₉) ₂	-OCH ₂ - COOCH ₃
VIII -19	-Phenyl	H		-SO ₂ -NH-C ₄ H ₉ -t	H
VIII -20	-C ₆ H ₁₃	H		-SO ₂ -	H
VIII -21	-CH ₃	-CH ₃		-CO-CO-OC ₂ H ₅	-Cl
VIII -22	-C ₄ H ₉	H		-SO ₂ -CH ₃	-Cl
VIII -23	-Phenyl	-Phenyl	-C ₁₂ H ₂₅	-SO ₂ -C ₄ H ₉	-SCH ₂ CH ₂ - COOH
VIII -24	-C ₁₂ H ₂₅	H		-CO-O-C ₂ H ₅	-Cl
VIII -25	-C ₂ H ₅	H			Cl
VIII -26	-CH ₃	H			Cl

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII -27	-C ₂ H ₅	H			Cl

[0028] Beispiele für Blaugrünkuppler der Formel (VIII) mit $p = 2$ und

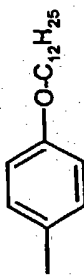
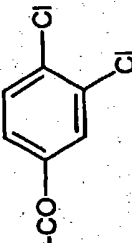

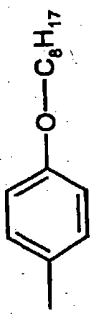
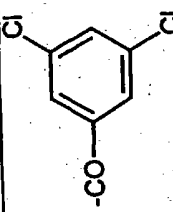
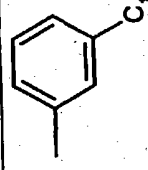
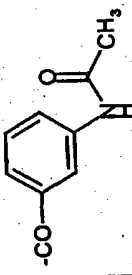
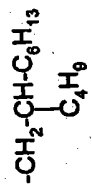
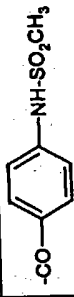



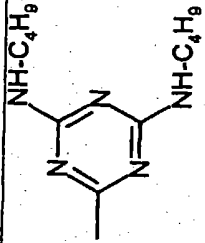
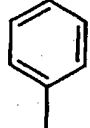
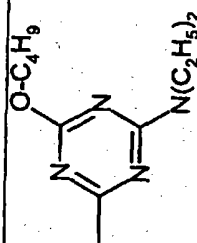
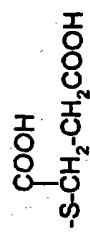
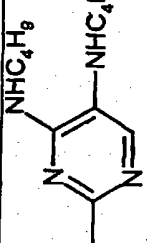
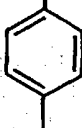
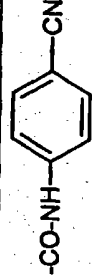
sind:

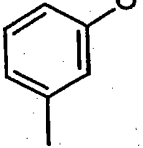
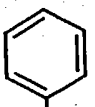
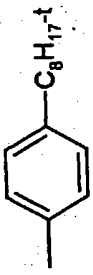
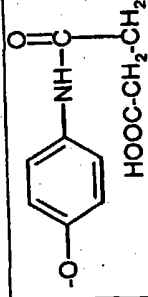
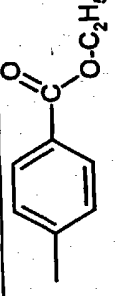
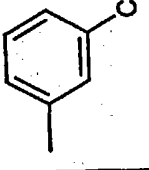
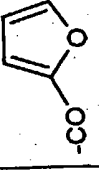
Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ²³	R ²⁴	R ²²	R ¹⁸
VIII-28	-C ₂ H ₅	H		-N(C ₄ H ₉) ₂	-N(C ₄ H ₉) ₂	-N=	-C-
VIII-29	-C ₂ H ₅	H		 -NH-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	 -NH-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-N=	-Cl
VIII-30	-C ₂ H ₅	H		-OCH ₃	-OCH ₃	-N=	-Cl
VIII-31	-C ₆ H ₁₃	H		-Cl	-NH-C ₄ H ₉	-C(NHC ₄ H ₉)=	H
VIII-32	-Phenyl	H	-C ₁₂ H ₂₅	-OCH ₃	-N(C ₄ H ₉) ₂	-N=	-OCH ₂ COOCH ₃

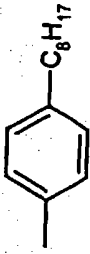
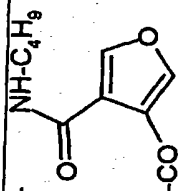
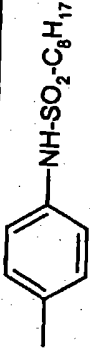
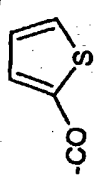
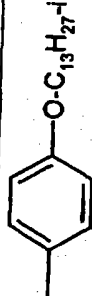

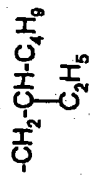
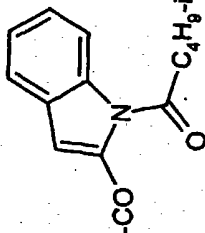
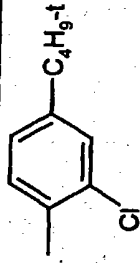
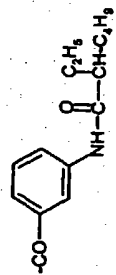
65

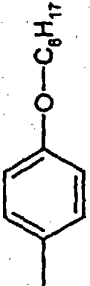
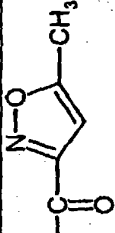
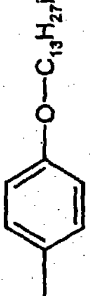
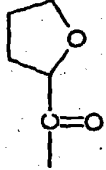
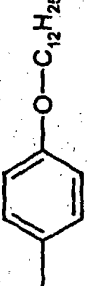
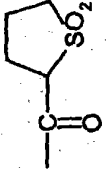
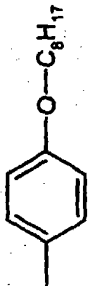
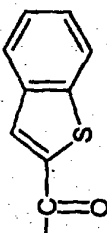
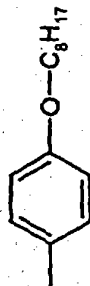
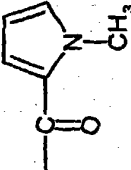
Beispiele für Blaugrünpigmente mit $p = 1$ sind:

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-36	-C ₂ H ₅	H			-Cl
VIII-37	-C ₄ H ₉	H		-CO-C ₃ F ₇	-Cl
VIII-38	-C ₆ H ₁₃	H			-OCH ₂ CH ₂ -S- CH ₂ COOH
VIII-39	-CH ₃	-CH ₃			H
VIII-40	-Phenyl	H			-Cl

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-41	-C ₂ H ₅	H			H
VIII-42	-C ₁₂ H ₂₅	H			
VIII-43	-C ₄ H ₉	H	-C ₁₂ H ₂₅		-Cl
VIII-44	-C ₂ H ₅	H		-SO ₂ -C ₄ H ₉	-Cl
VIII-45	-C ₃ H _{7-i}	H	-C ₁₆ H ₃₃		-O-CH ₂ -COO-CH ₃

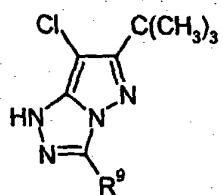
Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-46	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			-CO-NH- 	-Cl
VIII-47	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		-CO-O-C ₄ H ₉ -i	H
VIII-48	-Phenyl	H	-C ₁₂ H ₂₅	-CO-CO-N(C ₄ H ₉) ₂	
VIII-49	-C ₁₂ H ₂₅	H		-CO-CH=CH-CO-N(C ₂ H ₅) ₂	-Cl
VIII-50	-C ₂ H ₅	H		-CO- 	-Cl

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-51	-C ₆ H ₁₃	H			H
VIII-52	-C ₄ H ₉	H			-Cl
VIII-53	-CH ₃	H			-Cl
VIII-54	-Phenyl	H			H
VIII-55	-C ₂ H ₅	H			-Cl

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-56	-C ₂ H ₅	H			Cl
VIII-57	-C ₃ H ₇	H			Cl
VIII-58	-C ₂ H ₅	H			H
VIII-59	-H	H			Cl
VIII-60	-C ₂ H ₅	H			Cl


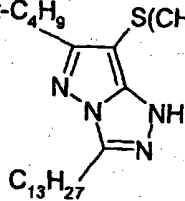
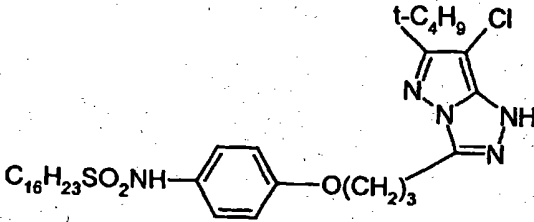
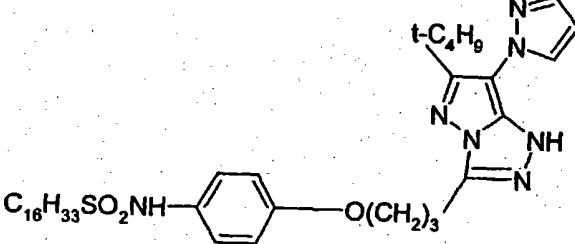
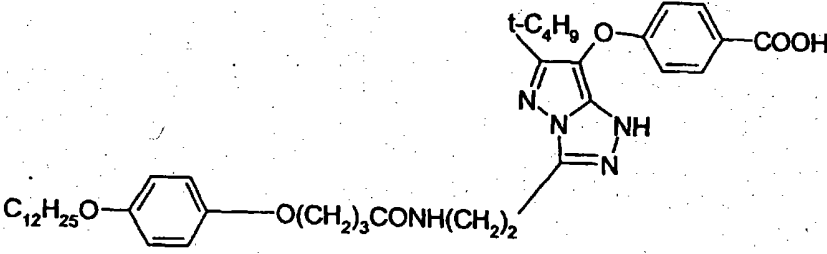
Die Herstellung der Blaugrünkuppler der Formel (VIII) erfolgt analog der in US 5 686 235 gegebenen Vorschrift.

[0029] Beispiele für Purpurkuppler der Formel (V) sind

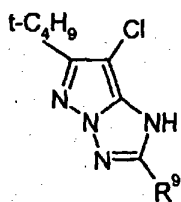


Kuppler	R ⁹
V-1	-C ₁₃ H ₂₇
V-2	-(CH ₂) ₃ SO ₂ C ₁₂ H ₂₅
V-3	
V-4	
V-5	
V-6	
V-7	-(CH ₂) ₂ NHCOC ₁₃ H ₂₇
V-8	
V-9	

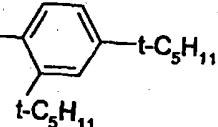
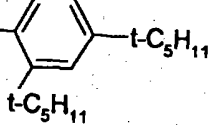
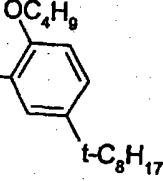
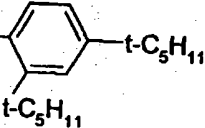
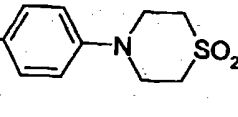
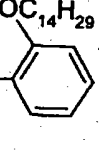
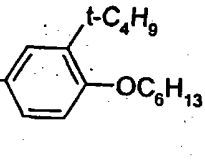
Kuppler	R ⁹	
V-10	$-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	5
V-11	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_8\text{H}_{17}, \text{OCH}_2\text{COOH})$	10
V-12	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	15
V-13	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHC}_{12}\text{H}_{25}$	20
V-14	$-(\text{CH}_2)_3\text{NHSO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	25
V-15	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_8\text{H}_{17}, \text{OC}_4\text{H}_9)$	30
V-16	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_8\text{H}_{17}, \text{O-CH}_2\text{COOH})$	35
V-17	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_8\text{H}_{17}, \text{OC}_4\text{H}_9)$	40
V-18	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{SO}_2)\text{C}_6\text{H}_4$	45
V-19	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	50
		55
		60
		65

Kuppler	R ⁹
5	
V-20	-CH ₂ CH ₂ -NHCO-(CH ₂) ₃ O-  -OC ₁₂ H ₂₅
10	
V-21	-CH ₂ CH ₂ NHCOOC ₁₂ H ₂₅
sowie	
15	
V-22	
20	
V-23	
30	
V-24	
40	
V-25	
50	
55	
60	
65	

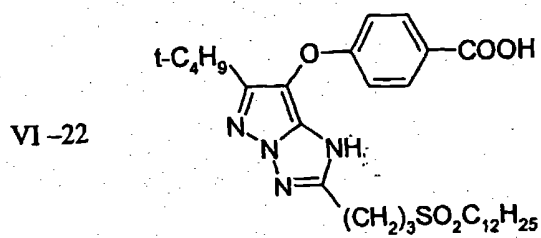
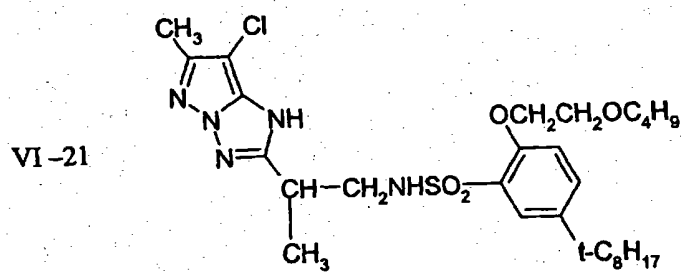
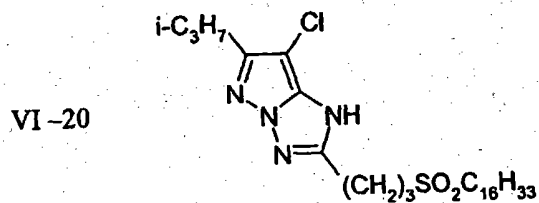
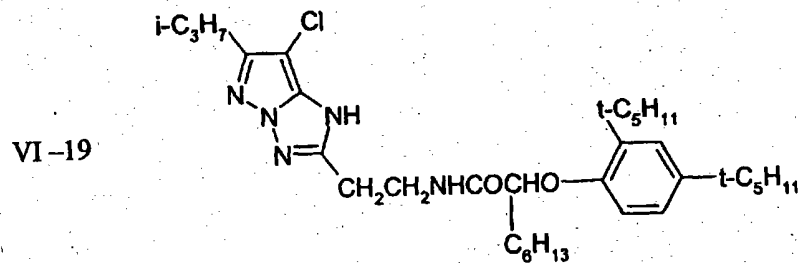
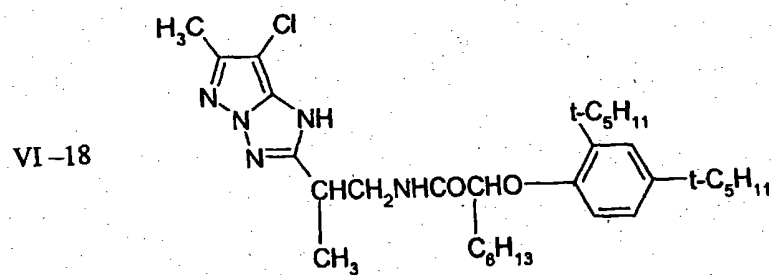
[0030] Beispiele für Purpurkuppler der Formel (VI) sind:



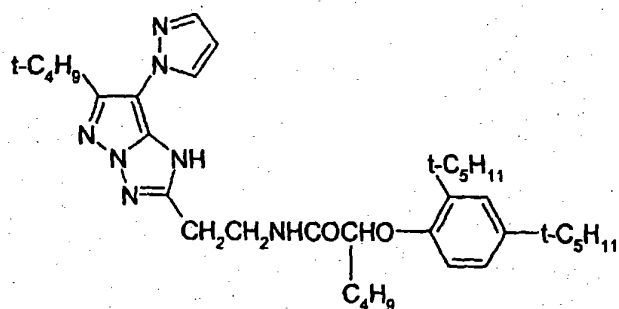
Kuppler	R ⁹
VI-1	
VI-2	
VI-3	
VI-4	
VI-5	
VI-6	
VI-7	

Kuppler	R^9
5 VI-8	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO---} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 
10 VI-9	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27}$
15 VI-10	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO---} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ 
20 VI-11	$\text{---(CH}_2)_3\text{SO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
25 VI-12	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{---} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$ 
30 VI-13	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{SO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
35 VI-14	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO---} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 
40 VI-15	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO---} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$ 
45 VI-16	
50 VI-17	

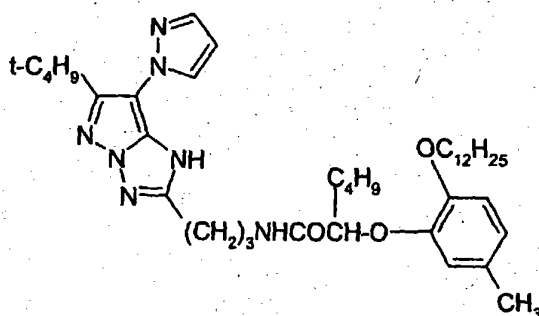
sowie



VI-23

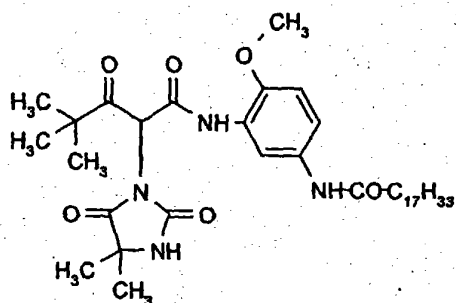


VI-24

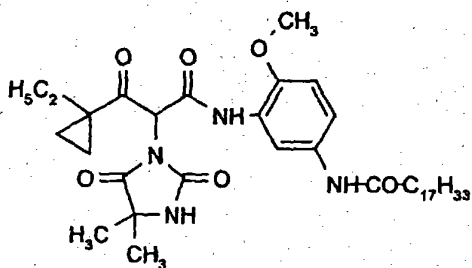


[0031] Beispiele für Gelbkuppler der Formel (IV) sind:

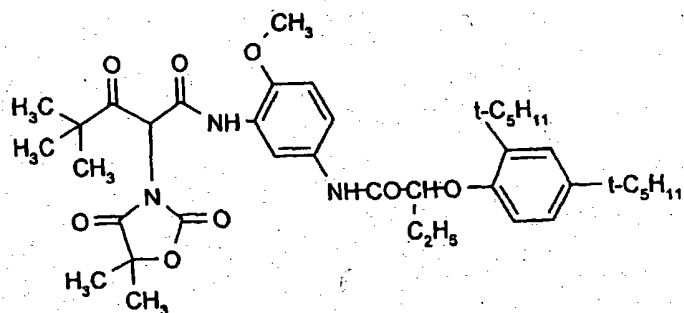
IV-1



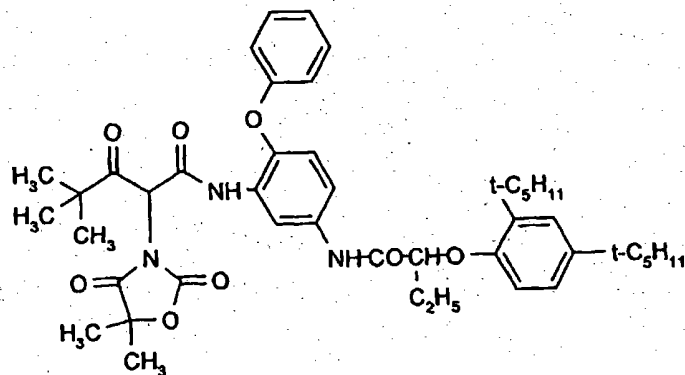
IV-2



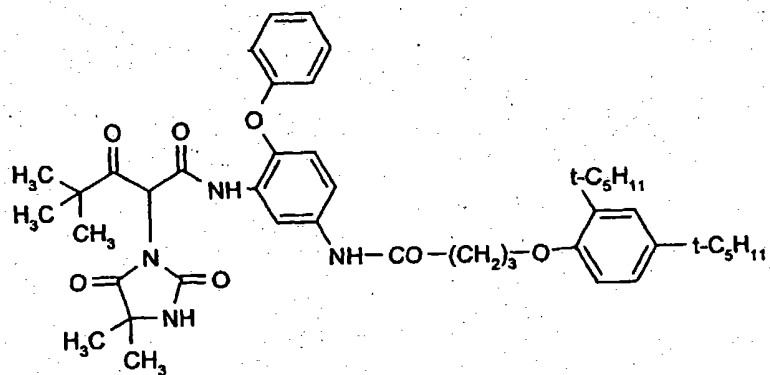
IV-3



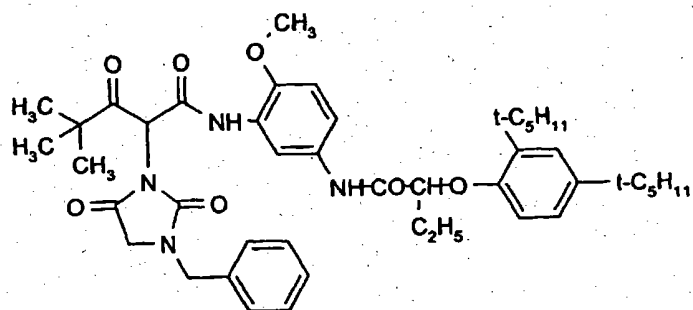
IV-4



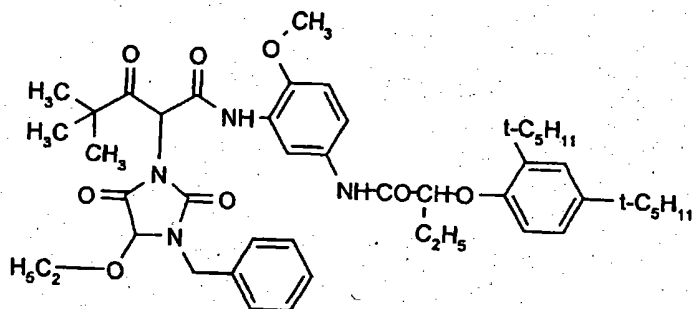
IV-5



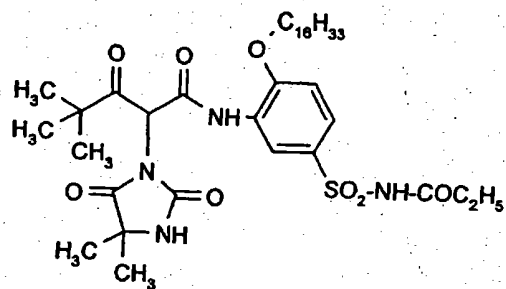
IV-6



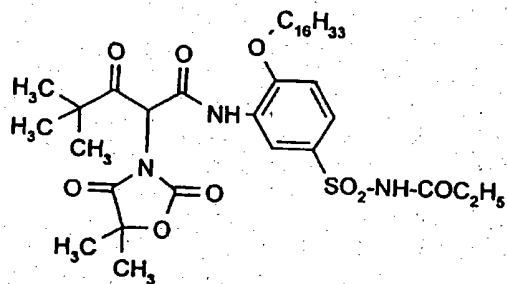
IV-7



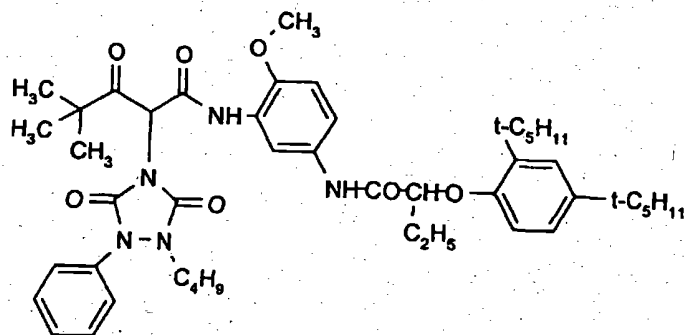
IV-8



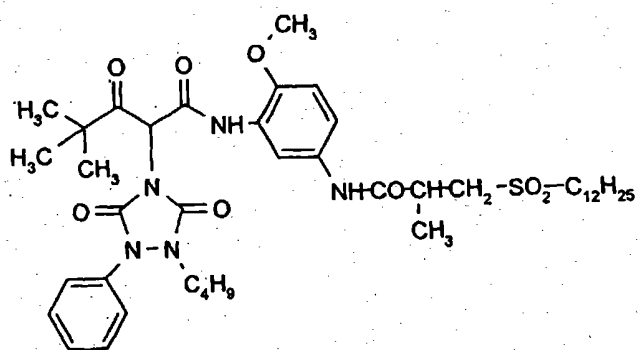
IV-9



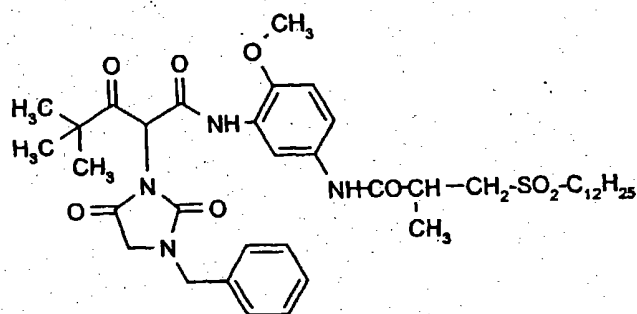
IV-10



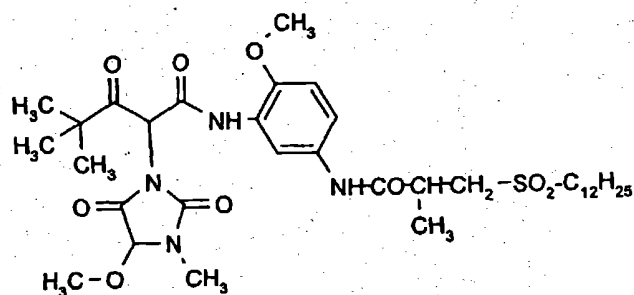
IV-11



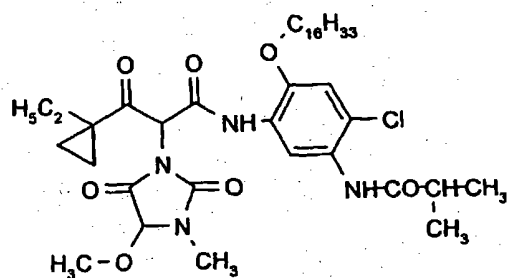
IV-12



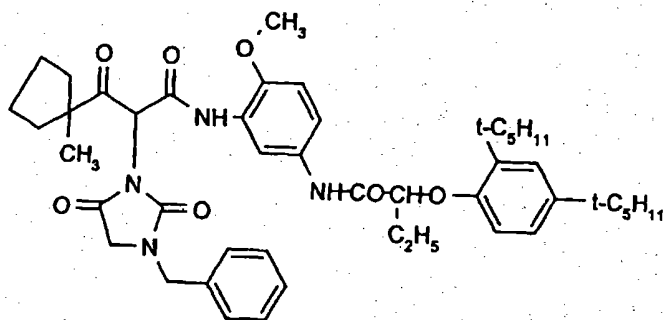
IV-13



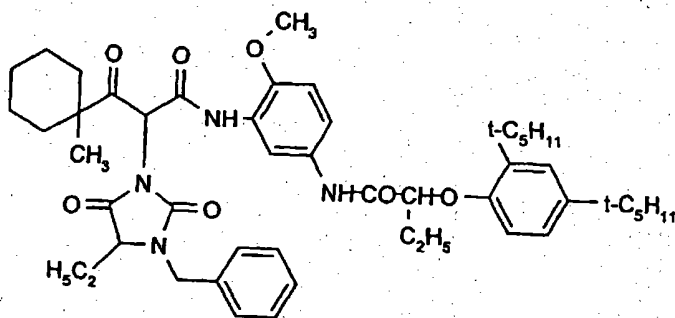
IV-14



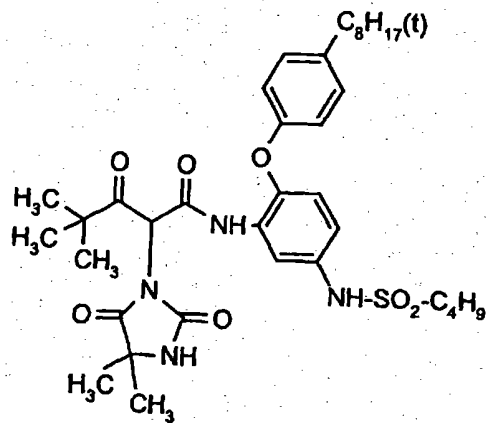
IV-15



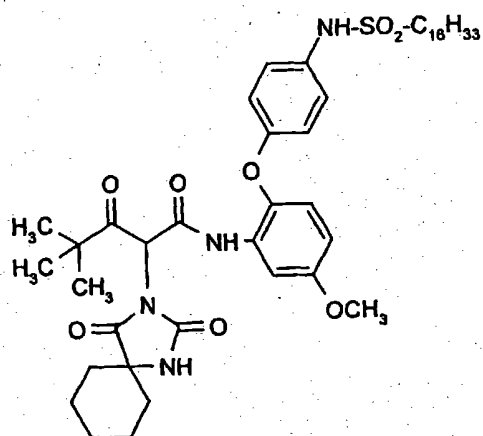
IV-16



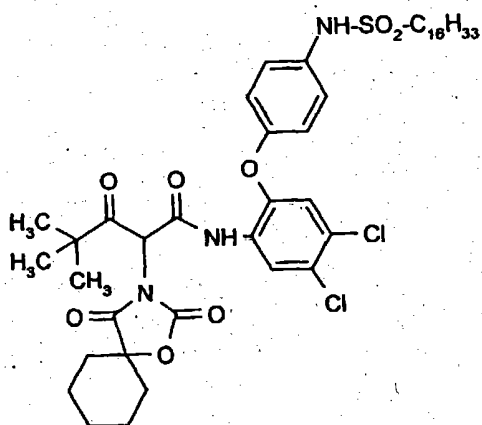
IV-17



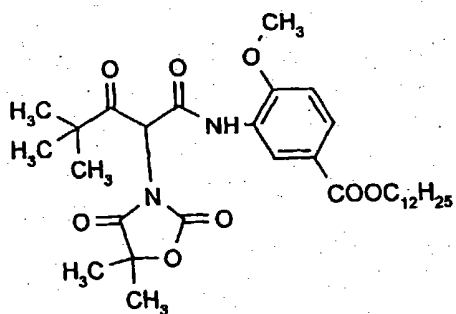
IV-18



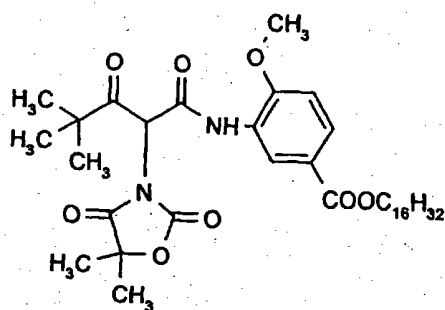
IV-19



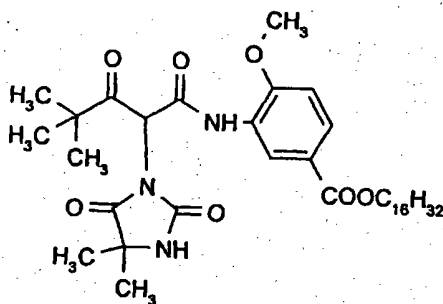
IV-20



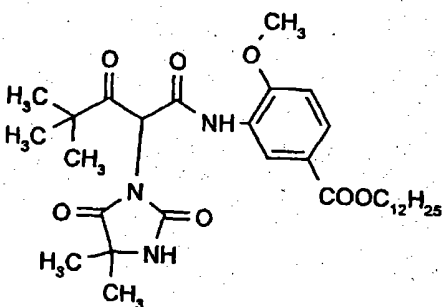
IV-21



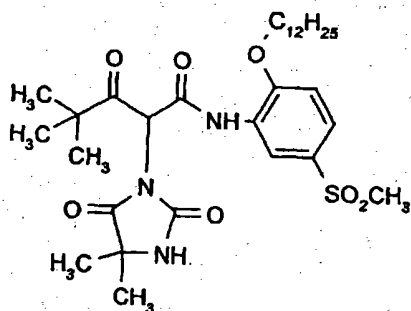
IV-22



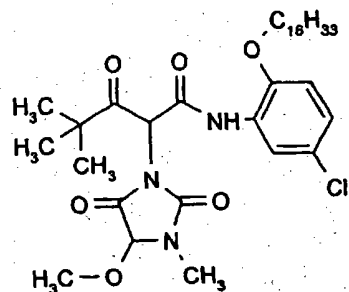
IV-23



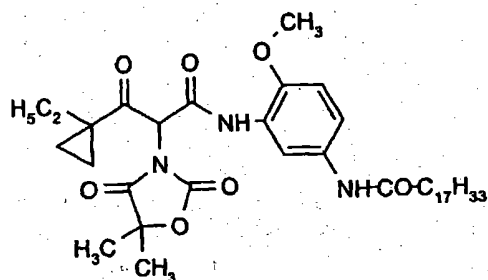
IV-24



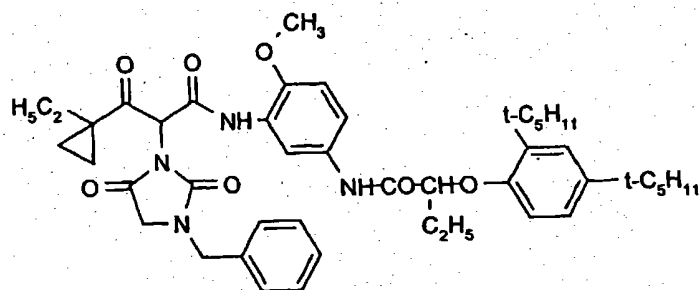
IV-25



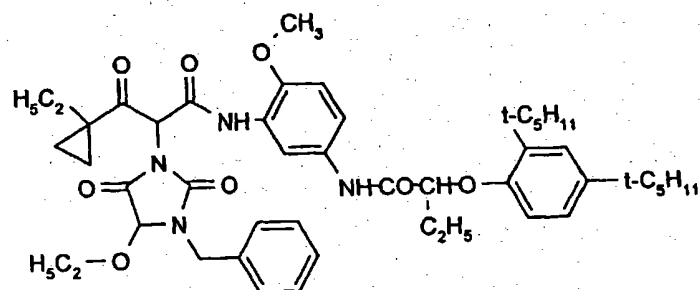
IV-26



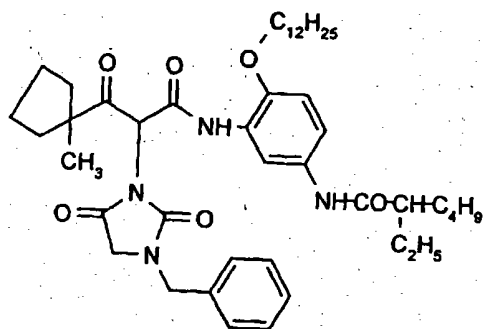
IV-27



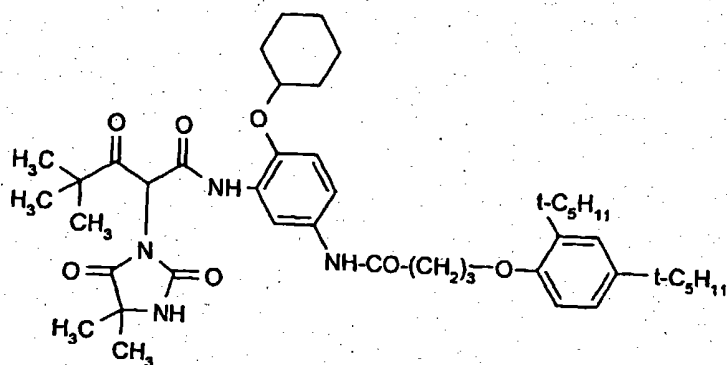
IV-28



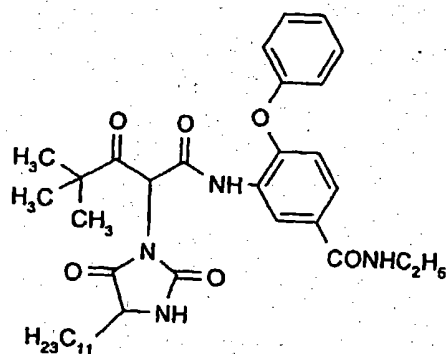
IV-29



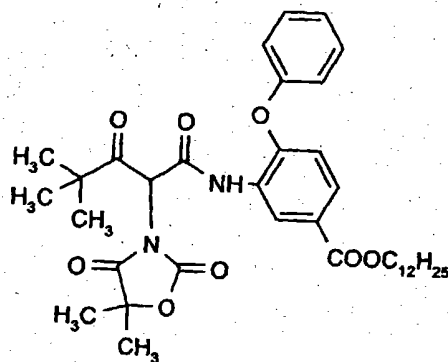
IV-30



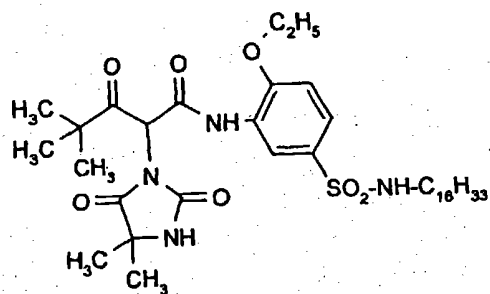
IV-31



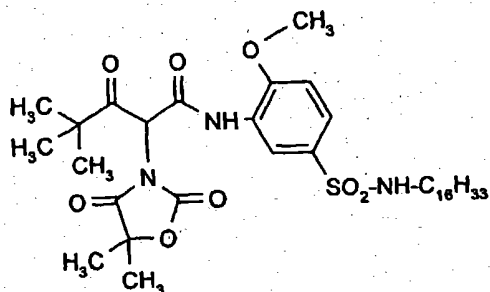
IV-32



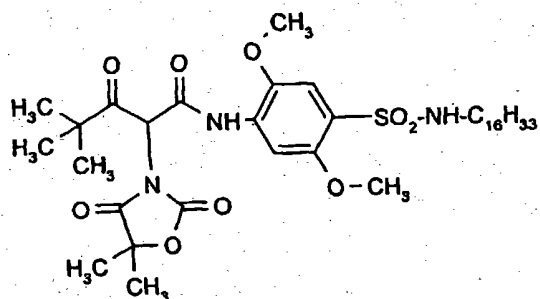
IV-33



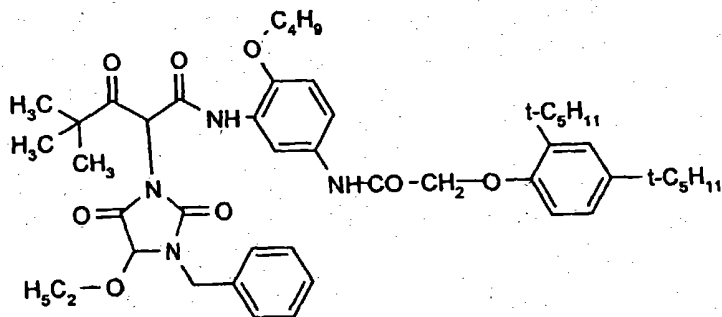
IV-34



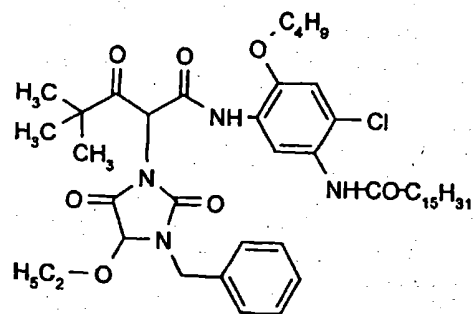
IV-35



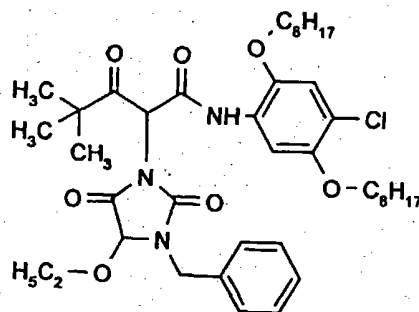
IV-36



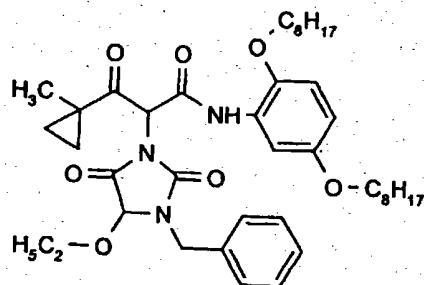
IV-37



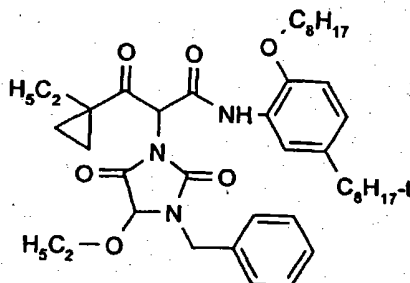
IV-38



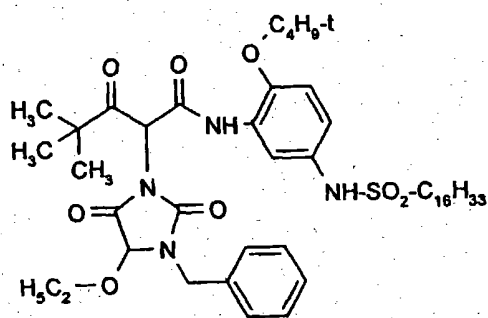
IV-39



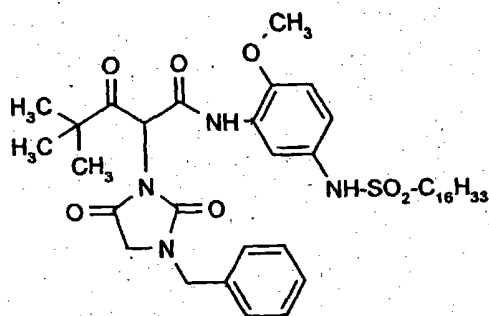
IV-40



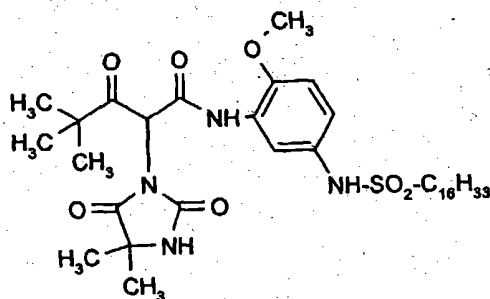
IV-41



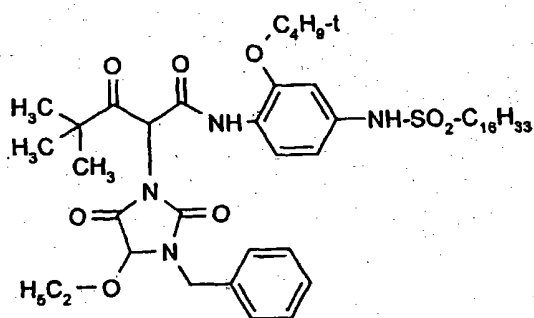
IV-42



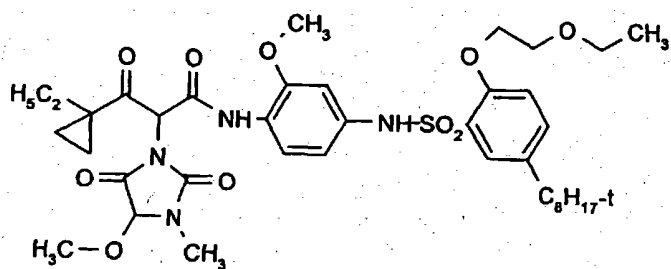
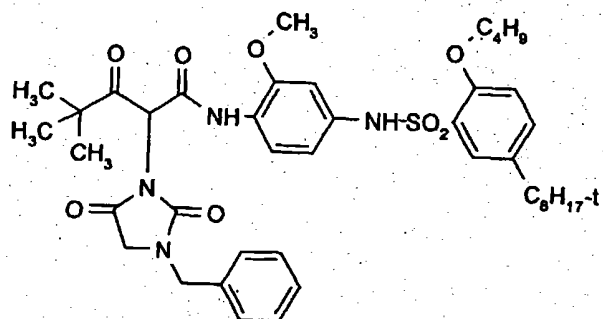
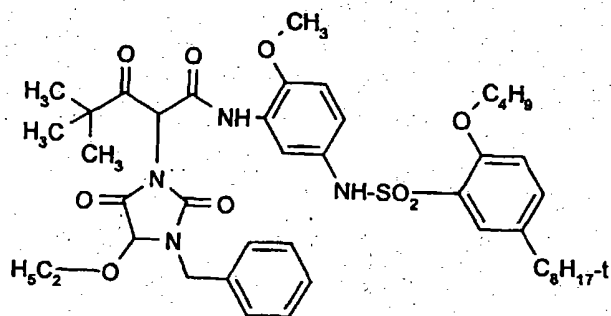
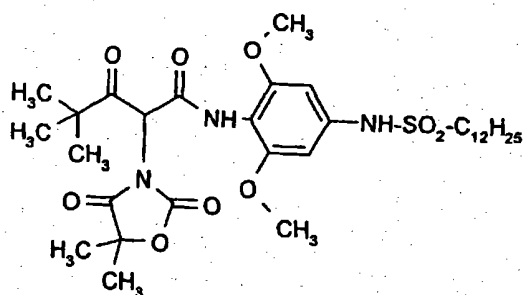
IV-43



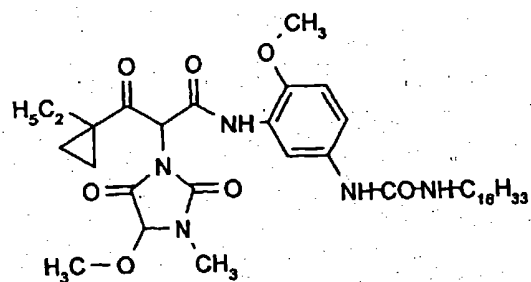
IV-44



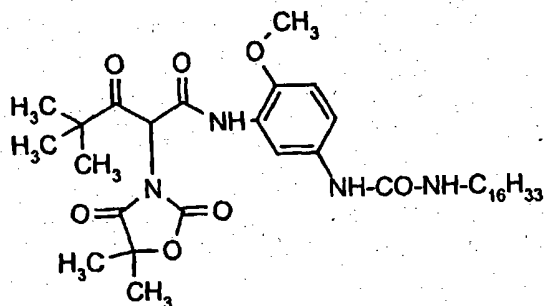
IV-47



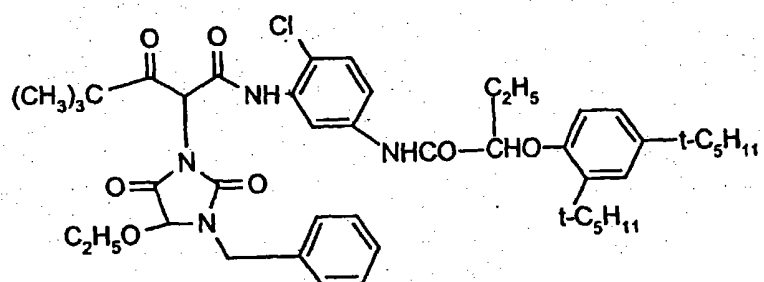
IV-49



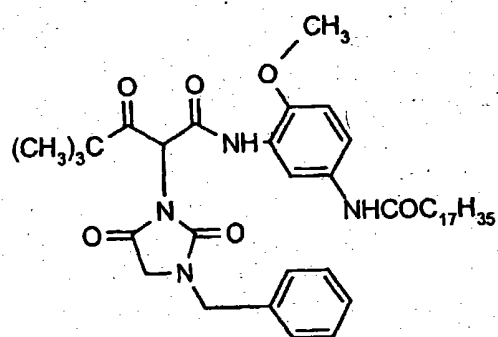
IV-50



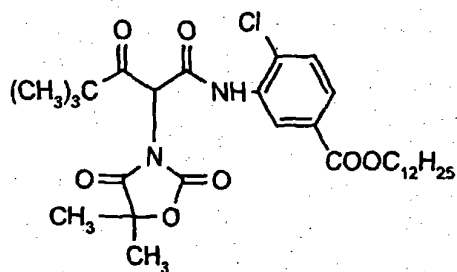
IV-51



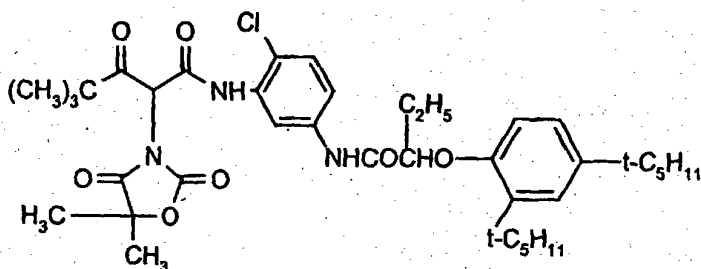
IV-52



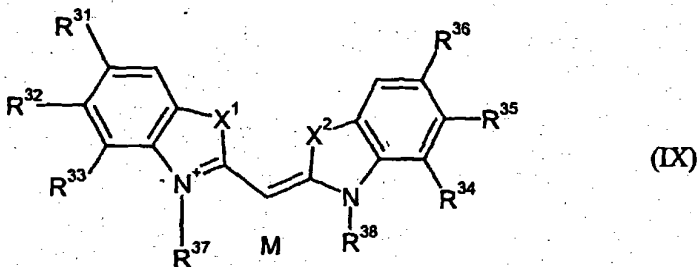
IV-53



IV-54



[0032] Als Blausensibilisatoren werden insbesondere Verbindungen der Formel IX verwendet



worin

X¹ und X² unabhängig voneinander S oder Se,

R³¹ bis R³⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy, Aryl oder Heteroarylgruppe oder R³¹ und R³² bzw. R³² und R³³, R³⁴ und R³⁵ bzw. R³⁵ und R³⁶ die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzo-, Naphtho- oder heterocyclischen Ringes,

R³⁷ und R³⁸ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Sulfoalkyl-, Carboxyalkyl-, -(CH₂)₁SO₂R³⁹SO₂-alkyl-, -(CH₂)₁SO₂R³⁹CO-alkyl-, -(CH₂)₁COR³⁹SO₂-alkyl-, -(CH₂)₁-COR³⁹CO-alkyl-, R³⁹-N⁺- oder -NH-,

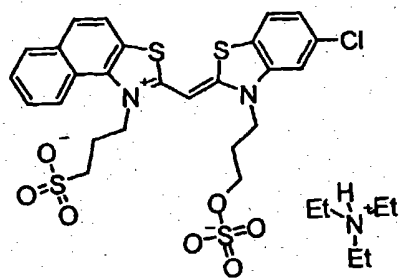
1 eine ganze Zahl 1 bis 6 und

M ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Gegenion bedeuten.

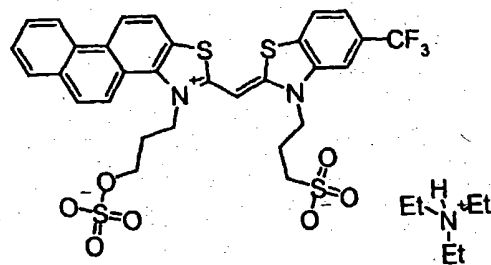
[0033] Vorzugsweise bedeuten R³¹ bis R³⁶ unabhängig voneinander H, Alkyl, F, Cl, Br, CF₃, OCH₃, Phenyl oder R³¹ und R³² bzw. R³² und R³³, R³⁴ und R³⁵ bzw. R³⁵ und R³⁶ die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzo- oder Naphthorings.

[0034] Geeignete Blausensibilisatoren sind beispielsweise die folgenden Verbindungen, wobei "Et" für Ethyl steht:

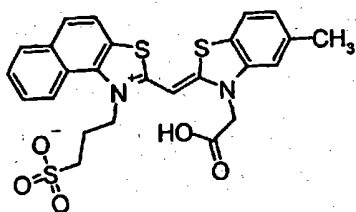
IX-1



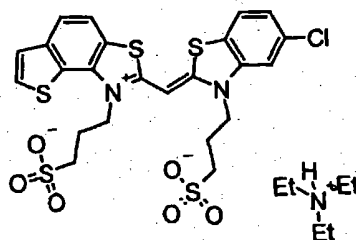
IV-2



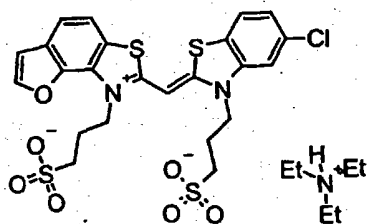
IX-3



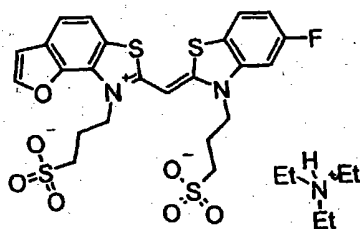
IX-4



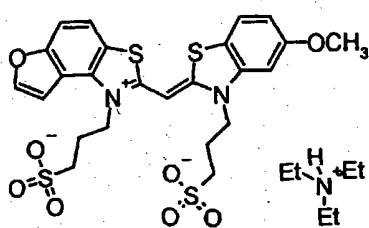
IX-5



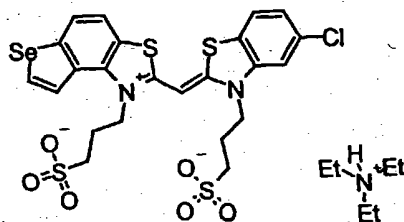
IX-6



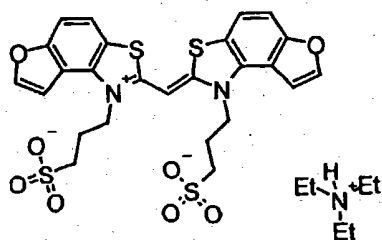
IX-7



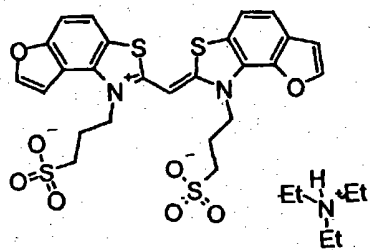
IX-8



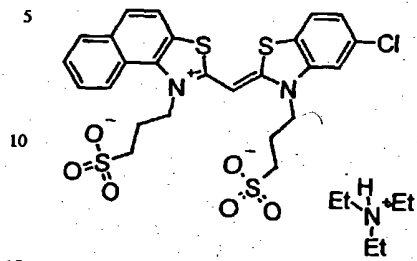
IX-9



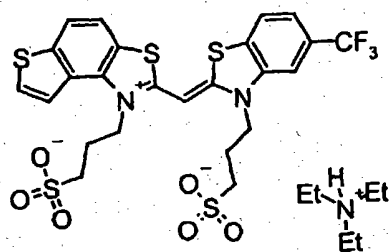
IX-10



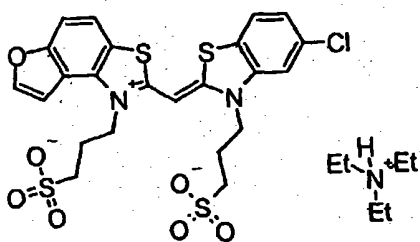
IX-11



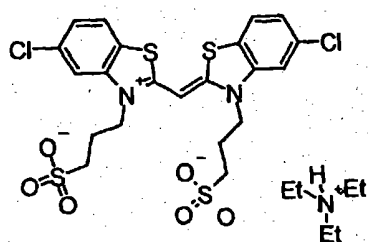
IX-19



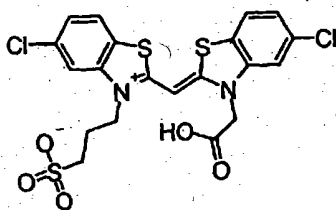
IX-20



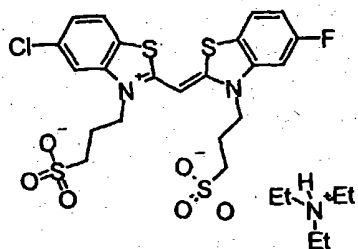
IX-21



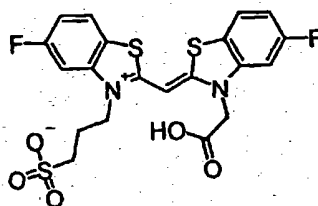
IX-22



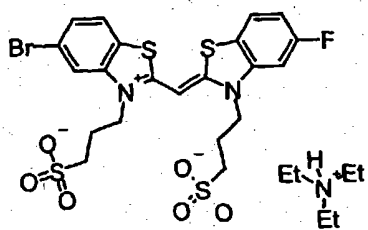
IX-23



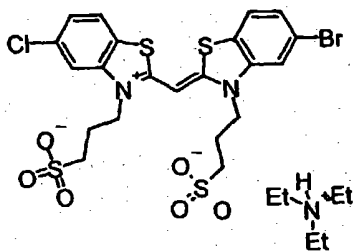
IX-24



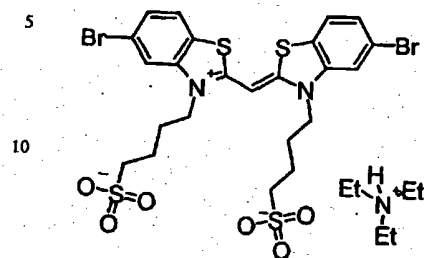
IX-25



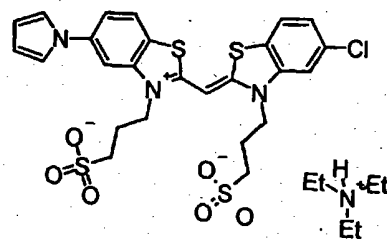
IX-26



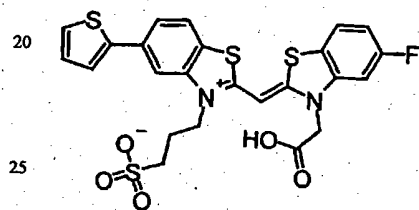
IX-27



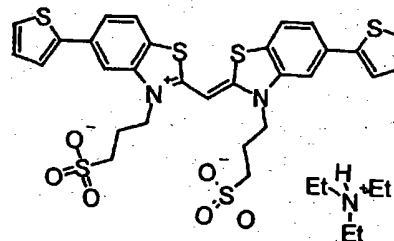
IX-28



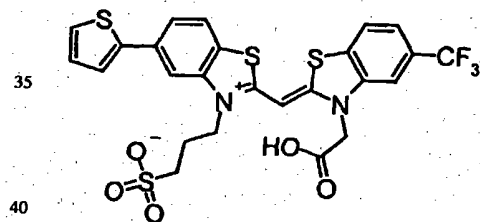
IX-29



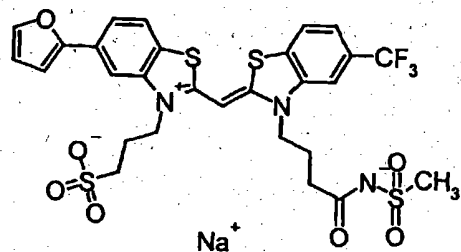
IX-30



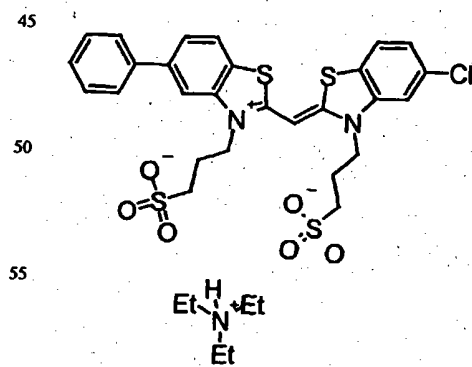
IX-31



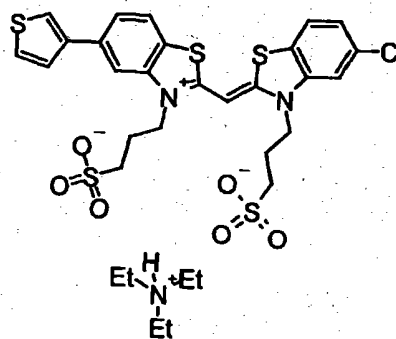
IX-32



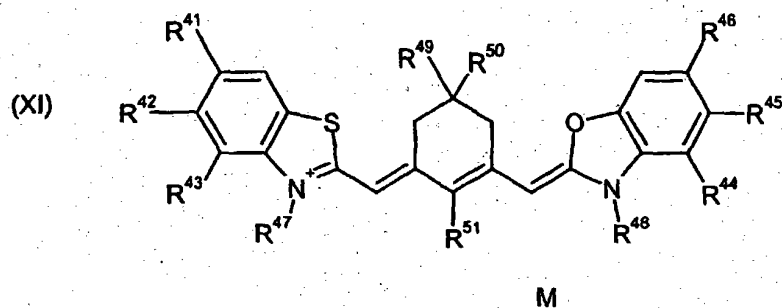
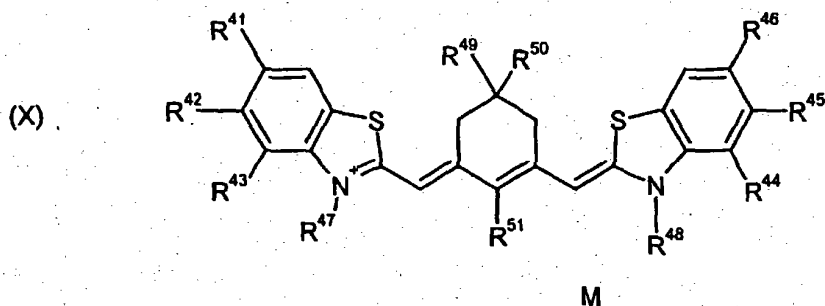
IX-33



IX-34



[0035] Geeignete Rotsensibilisatoren entsprechend der allgemeinen Formel X oder XI



worin

R^{41} bis R^{46} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen wie R^{31} bis R^{36}

R^{47} und R^{48} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen wie R^{37} und R^{38}

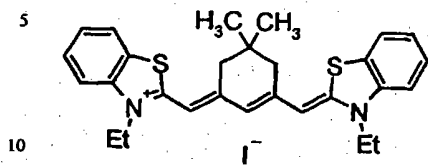
R^{49} und R^{50} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R^{51} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe und

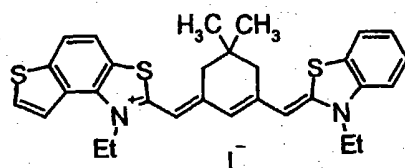
M ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Gegenion bedeuten.

[0036] Beispiele für Rotsensibilisatoren sind im Folgenden aufgeführt, wobei "Et" für Ethyl steht:

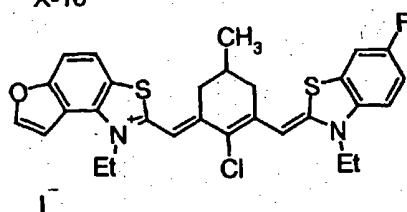
X-1



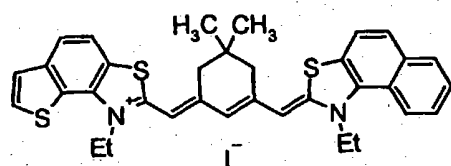
X-9



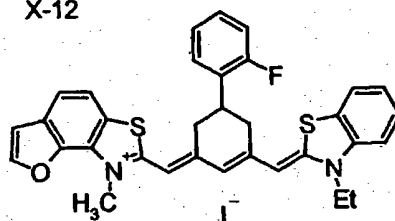
X-10



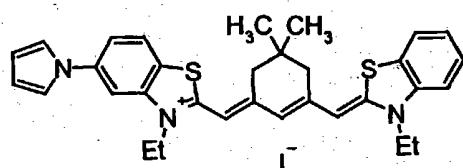
X-11



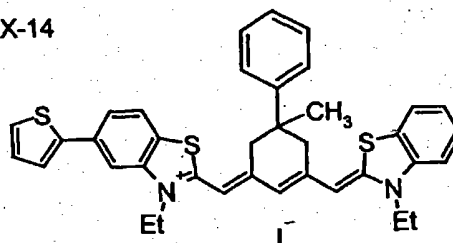
X-12



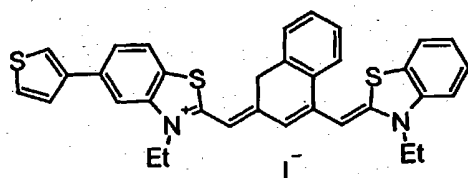
X-13



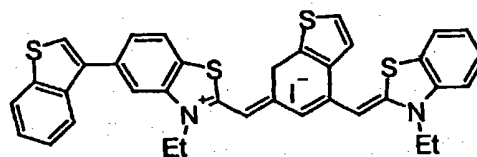
X-14



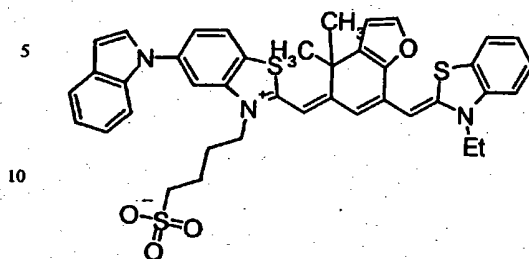
X-15



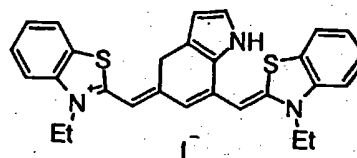
X-16



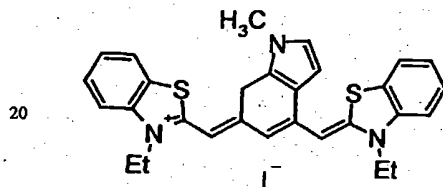
X-17



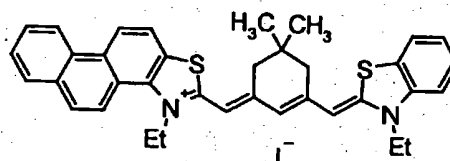
X-18



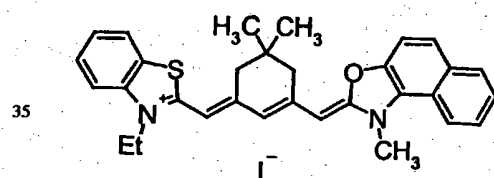
X-19



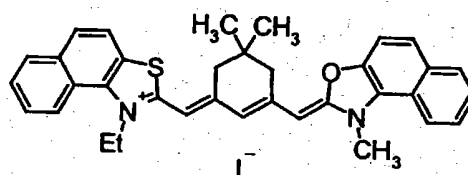
X-20



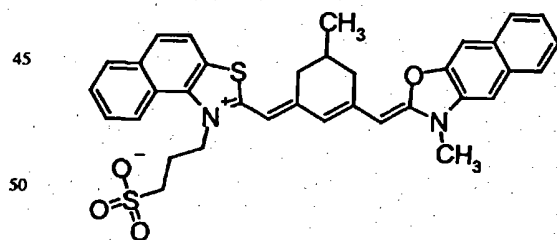
XI-1



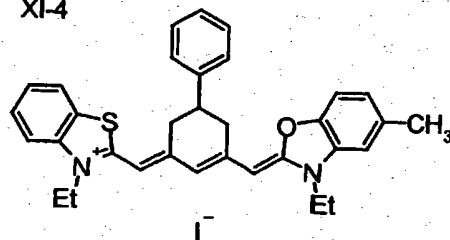
XI-2



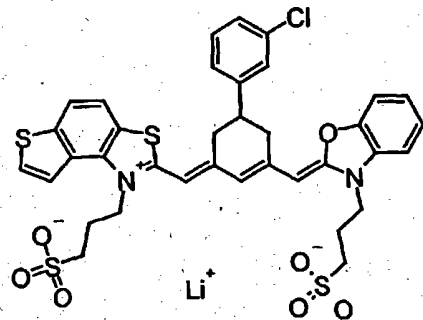
XI-3



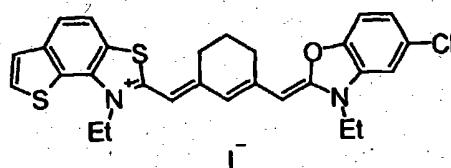
XI-4



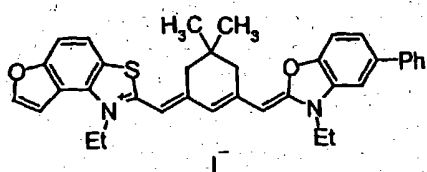
XI-5



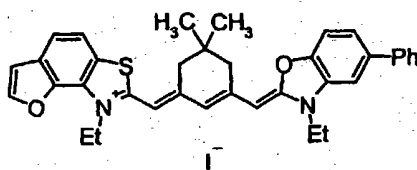
XI-6



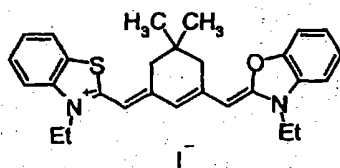
XI-7



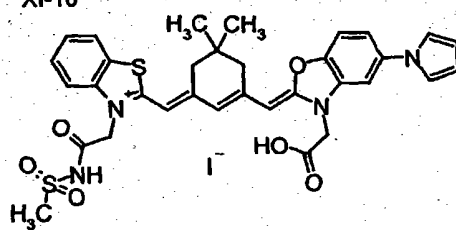
XI-8



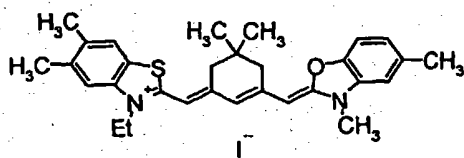
XI-9



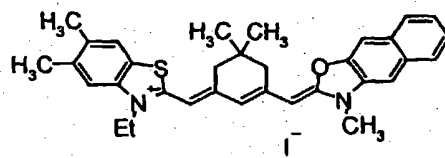
XI-10



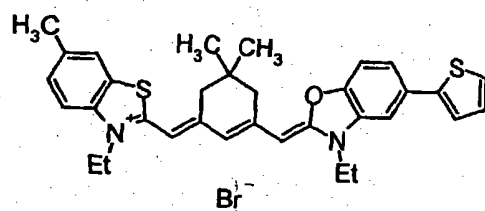
XI-11



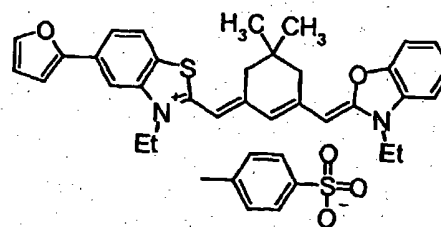
XI-12



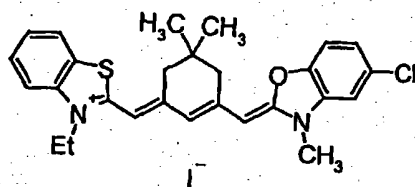
XI-13



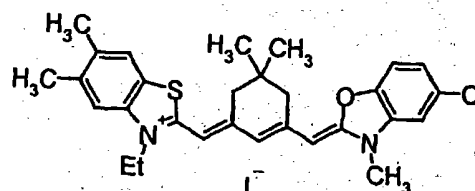
XI-14



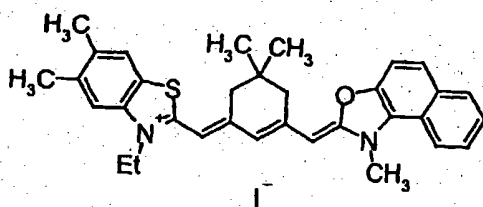
XI-15



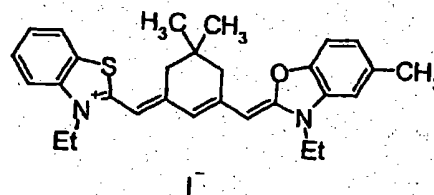
XI-16



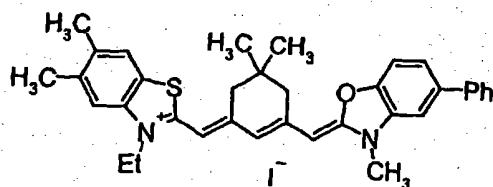
XI-17



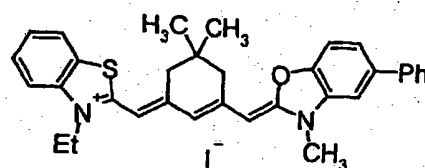
XI-18



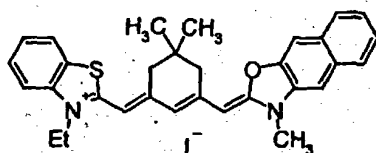
XI-19



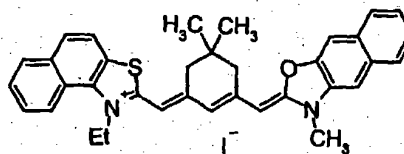
XI-20



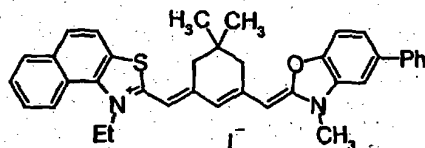
XI-21



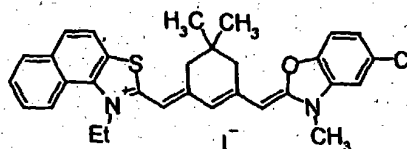
XI-22



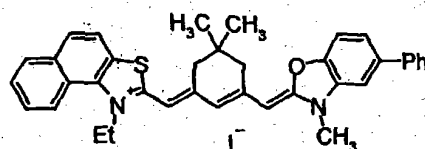
XI-23



XI-24



XI-25



[0037] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0038] Vorzugsweise ist das farbfotografische Material ein Kopiermaterial.

[0039] Die fotografischen Kopiermaterialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien sowie mit Polyethylen oder Polyethylenterephthalat beschichtetes Papier. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

[0040] Die farbfotografischen Kopiermaterialien weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Schichten können miteinander vertauscht sein.

[0041] Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

[0042] Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

[0043] Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektalsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

[0044] Die Fällung kann auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z. B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

[0045] Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farhentwickleroxida-tionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

[0046] Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wässrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

[0047] Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

[0048] Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-tionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibili-sierung verhindern.

[0049] Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

[0050] Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter,

Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min} -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weissenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

- [0051] Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.
- [0052] Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.
- [0053] Bevorzugt werden Sofort- oder Schnellhärtter eingesetzt, wobei unter Sofort- bzw. Schnellhärttern solche Verbindungen verstanden werden, die Gelatine so vernetzen, dass unmittelbar nach Beguß, spätestens wenige Tage nach Beguß die Härtung so weit abgeschlossen ist, dass keine weitere, durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Nassschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wässrigen Verarbeitung des Materials verstanden.
- [0054] Geeignete Sofort- und Schnellhärtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.
- [0055] Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht. Das farbfotografische Material nach der Erfindung eignet sich insbesondere für eine Kurzzeitverarbeitung mit Entwicklungszeiten von 10 bis 30 Sekunden.
- [0056] Als Lichtquellen für die Belichtung kommen insbesondere Halogen-Lampen oder Laser-Belichter in Betracht.

Herstellung der Silberhalogenidemulsionen

Mikratemulsion (EmM1)

Dotierungsfreie Mikratemulsion

[0057] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 01	5500 g	Wasser
	700 g	Gelatine
	5 g	n-Decanol
	20 g	NaCl
Lösung 02	9300 g	Wasser
	1800 g	NaCl
Lösung 03	9000 g	Wasser
	5000 g	AgNO ₃

[0058] Lösungen 02 und 03 werden bei 40°C im Lauf von 30 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit bei pAg 7,7 und pH 6,0 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 01 gegeben. Während der Fällung werden pAg -Wert durch Zudosierung einer NaCl-Lösung und pH-Wert durch Zudosierung von H₂SO₄ in den Fällungskessel konstant gehalten. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,10 µm erhalten. Das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird bei 50°C ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispersiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,3 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgCl enthält. Nach der Redispersierung beträgt die Korngröße 0,13 µm.

Mikratemulsion EmM2

Ir- und Fe-dotierte Mikratemulsion

[0059] Wie EmM1, jedoch mit dem Unterschied, dass zusätzlich 7150 µg K₂IrCl₆ und 21,33 mg K₄Fe(CN)₆ in die Lösung 02 gegeben werden. Die Emulsion enthält demnach 500 nmol K₂IrCl₆ und 2500 nmol K₄Fe(CN)₆ pro Mol Ag.

Vorfällung für die blauempfindliche Emulsion EmB

[0060] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 11	5500 g	Wasser
	680 g	Gelatine
	5 g	n-Decanol
	20 g	NaCl
	325 g	EmM1
Lösung 12	9300 g	Wasser
	1800 g	NaCl
Lösung 13	9000 g	Wasser
	5000 g	AgNO ₃

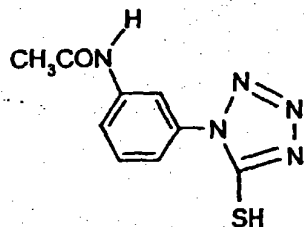
[0061] Lösungen 12 und 13 werden bei 50°C im Lauf von 150 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 11 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion (EmM1). Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 100 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 12 und 13 linear von 10 ml/min bis 90 ml/min steigt und in den restlichen 50 Minuten mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit von 100 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,70 µm erhalten. Das Gelatine/AgNO₃- (die Menge von AgCl in der Emulsion wird im Folgenden auf AgNO₃ umgerechnet) Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispersiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO₃ enthält.

Blauempfindliche Emulsionen

EmB1

[0062] 4,50 kg der Vorfällung (entspricht 900 g AgNO₃) werden in einem Fällungskessel bei 40°C aufgeschmolzen. 0,5 kg Mikratemulsion EmM₂ (entspricht 100 g AgNO₃) werden in einem mit einem Rührer ausgestatteten Einlaufkessel bei 40°C aufgeschmolzen. Unter intensivem Rühren der Vorfällung EmV werden 10 mg Bisthioether-1 zugegeben. Nach 5 Minuten wird die Mikratemulsion EmM₂ bei einer konstanten Geschwindigkeit innerhalb von 25 Minuten zudosiert. Nach 10 Minuten wird die Emulsion mit soviel Gelatine redispersiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt. Es wird eine AgCl-Emulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,725 µm erhalten. Die Emulsion enthält 50 nmol K₂IrCl₆ und 250 nmol K₄Fe(CN)₆ pro Mol Ag.

[0063] Die Emulsion wird bei einem pH von 5,3 mit einer optimalen Gold(III)chlorid- und Na₂S₂O₃-Menge bei einer Temperatur von 50°C 2 Stunden gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro Mol AgCl die Emulsion bei 40°C mit 0,3 mmol der Verbindung (IX-17) spektral sensibilisiert, mit 0,5 mmol der Verbindung (Stab 1) stabilisiert und anschließend mit 0,6 mmol KBr versetzt.

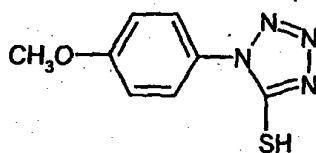


Stab-1:

Bisthioether: H₃C₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂NHCONH₂

EmB2

[0064] Fällung, Umlösung, chemische Reifung und spektrale Sensibilisierung erfolgen wie bei EmB1. Nach der Sensibilisierung wird die Emulsion mit 0,5 mmol der Verbindung (Stab) statt der Verbindung (Stab 1) stabilisiert.



Stab-2:

Grünempfindliche Emulsionen EmG1-EmG3

EmG1

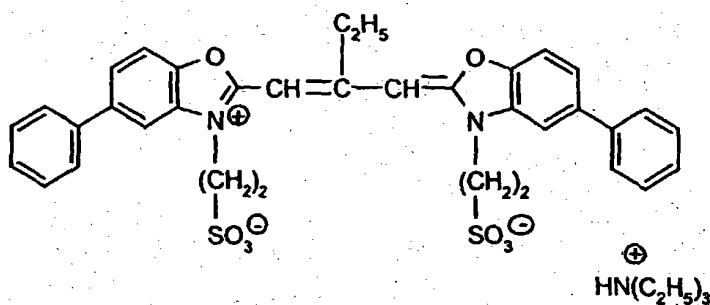
[0065] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 21	1100 g	Wasser
	136 g	Gelatine
	1 g	n-Decanol
	4 g	NaCl
	186 g	EmM1
Lösung 22	1860 g	Wasser
	360 g	NaCl
	565,4 μg	K_2IrCl_6
	3414 μg	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
Lösung 23	1800 g	Wasser
	1000 g	AgNO_3

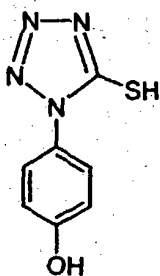
[0066] Lösungen 22 und 23 werden bei 40°C im Lauf von 75 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 21 gegeben. Die Kontrolle von pAg - und pH -Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion EmM1. Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 50 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 22 und 23 linear von 4 ml/min bis 36 ml/min ansteigt und in den restlichen 25 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit von 40 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl -Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von $0,52 \mu\text{m}$ erhalten. Die Emulsion enthält 200 nmol Ir^{4+} und $2 \mu\text{mol K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ pro Mol AgCl . Das Gelatine/ AgNO_3 -Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine und Wasser redispersiert, dass das Gelatine/ AgNO_3 -Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO_3 enthält.

[0067] 1,25 kg der Emulsion (entspricht 250 g AgNO_3) wird bei einem pH von 5,3 mit einer Gold(I)chlorid und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei einer Temperatur von 60°C 2 Stunden optimal gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro Mol AgCl der Emulsion bei 50°C mit 0,6 mmol der Verbindung (Sens G) spektral sensibilisiert, mit 1,2 mmol der Verbindung (Stab 3) stabilisiert und anschließend mit 1 mmol KBr versetzt.

SensG:



Stab-3:



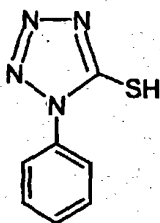
EmG2

[0068] Wie EmG1 jedoch mit dem Unterschied, dass Stab-3 durch 0,6 mmol Stab-2 ersetzt wird.

EMG3

[0069] Wie EmG1, jedoch mit dem Unterschied, dass Stab-3 durch 0,6 mmol Stab-4 ersetzt wird.

Stab-4:

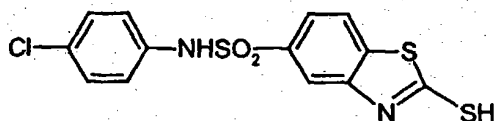


Rotempfindliche Emulsionen EmR1 und EmR2

EmR1

[0070] Fällung, Entsalzung und Redispersierung erfolgen wie bei der grünempfindlichen Emulsion EmG1, jedoch mit dem Unterschied, dass die Verbindung K_2IrCl_6 in der Lösung 22 durch $5654 \mu g K_2IrCl_4F_2$ ersetzt wird. Die Emulsion wird mit einer optimalen Menge Gold(III)chlorid und $Na_2S_2O_3$ 2 Stunden bei einer Temperatur von $75^\circ C$ chemisch gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion bei $40^\circ C$ mit $50 \mu mol$ der Verbindung (X-1) und mit $25 \mu mol$ der Verbindung (XI-12) pro mol $AgCl$ spektral sensibilisiert und mit 1 mmol (Stab 1) und 2,5 mmol (Stab 5) pro mol $AgNO_3$ stabilisiert. Anschließend werden 3 mmol KBr zugesetzt.

Stab-5:



EmR2

[0071] Wie EmR1, jedoch mit dem Unterschied, dass Stab-1 durch 0,6 mmol Stab-4 ersetzt wird.

Schichtaufbauten

- [0072] Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau 1

- 10 1. Schicht (Substratschicht):
0,3 g Gelatine
2. Schicht (blauempfindliche Schicht):
EmB1 aus 0,35 g AgNO₃
- 15 0,635 g Gelatine
0,45 g Gelbkuppler IV-11
0,25 g Trikresylphosphat (TKP)
3. Schicht (Zwischenschicht):
- 20 1,1 g Gelatine
0,20 g Scavenger SC
0,2 g TKP
4. Schicht (grünempfindliche Schicht):
- 25 EmG1 aus 0,14 g AgNO₃
1,2 g Gelatine
0,14 g Purpurkuppler III-2
0,20 g Farbstabilisator ST-1
0,10 g Farbstabilisator ST-2
- 30 0,19 g Polymer aus Trimethylolpropan und Caprolacton
0,19 g Gemisch aus 75 Gew.-% Dodecanol und 25 Gew.-% Tetradeanol
5. Schicht (UV-Schutzschicht):
- 35 1,1 g Gelatine
0,125 g SC
0,0125 g WK
0,418 g UV-Absorber UV
0,1375 g TKP
0,266 g Lösungsmittel Ö-1
- 40 6. Schicht (rottempfindliche Schicht):
EmR1 aus 0,24 g AgNO₃ mit
0,75 g Gelatine
0,38 g Blaugrünkuppler VI-2
- 45 0,42 g TKP
7. Schicht (UV-Schutzschicht):
- 50 0,35 g Gelatine
0,18 g UV-Absorber UV-1
0,098 g Lösungsmittel Ö-1
8. Schicht
0,28 g Härtungsmittel HM

Schichtaufbau 2

- [0073] Wie Schichtaufbau 1, jedoch ist die blaupfndliche Emulsion in der 2. Schicht EmB2 mit 0,35 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 3

- [0074] Wie Schichtaufbau 1, jedoch ist die grünempfindliche Emulsion in der 4. Schicht EmG2 mit 0,14 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 4

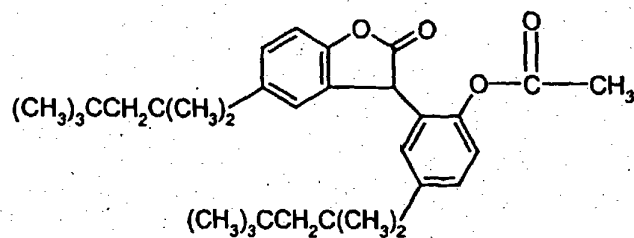
- [0075] Wie Schichtaufbau 1, jedoch ist die grünempfindliche Emulsion in der 4. Schicht EmG3 mit 0,14 g AgNO₃/m².

DE 100 55 094 A 1

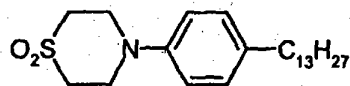
Schichtaufbau 5

- [0076] Wie Schichtaufbau 1, jedoch ist die roteempfindliche Emulsion in der 6. Schicht EmG5 mit 0,24 g AgNO₃/m².
 [0077] In Schichtaufbau 1 bis 5 erstmals verwendete Verbindungen:

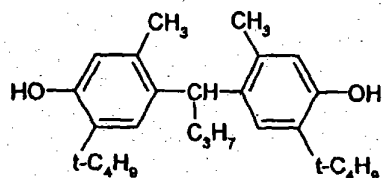
SC



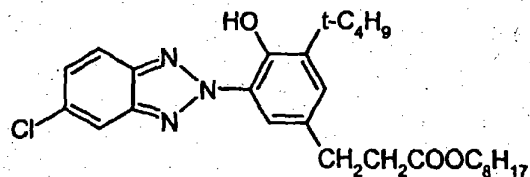
ST-1



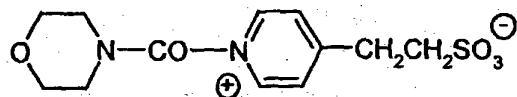
ST-2



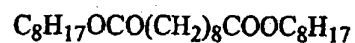
UV-1



HM



Ö-1



Verarbeitung

1. Analogbelichtung

- [0078] Die Proben wurden hinter einem graduierten Graukeil mit einer Dichteabstufung von 0,1/Stufe 40 ms und 5 s mit einer konstanten Lichtmenge einer Halogenlampe belichtet.

2. Laserbelichtung

[0079] Folgende Laserbelichter wurden eingesetzt:

Rotlaser: Laserdiode mit Wellenlänge 683 nm

5 Grünlaser: Gaslaser Argon 514 nm

Blaulaser: Gaslaser Argon 488 nm

Pixelbelichtungszeit: 131 nsec

Erzeugte Farbstufen: 256 pro Kanal

10 [0080] Zuerst wird ein Feld der Proben bei der genannten Belichtungszeit (131 nsec) mit einer Lichtintensität I so belichtet, dass die Dichte D nach der Verarbeitung (siehe unten) etwa 0,6 (nach Messung X-Rite Status A) entspricht. Anschließend wird die Lichtintensität I so reduziert oder erhöht, dass der Logarithmus der Lichtmenge $\log I$ um 0,1 niedriger oder um 0,1 höher als der der vorangehenden Stufe ist. Der Vorgang wird fortgesetzt bis insgesamt 29 Stufen belichtet sind. Die niedrigste Stufe entspricht einer Lichtintensität gleich Null.

15 Verarbeitung

[0081] Die belichteten Proben werden im Prozess AP 49 wie folgt verarbeitet:

a) Farbentwickler – 45 s – 35°C

20

Triethanolamin	9,00 g
N,N-Diethylhydroxylamin	4,00 g
Diethylenglykol	0,05 g
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan-sulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,00 g
25 Kaliumsulfid	0,20 g
Triethylenglykol	0,05 g
Kaliumcarbonat	22,00 g
Kaliumhydroxid	0,40 g
Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,20 g
30 Kaliumchlorid	2,50 g
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,30 g
auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0	

35 b) Bleichfixierbad – 45 s – 35°C

Ammoniumthiosulfat	75,00 g
Natriumhydrogensulfid	13,50 g
Ammoniumacetat	2,00 g
40 Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57,00 g
Ammoniak 25%ig	9,50 g
auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; Einstellen von pH 5,5 mit Essigsäure	

45 c) Wässern – 2 min – 33°C

d) Trocknen

[0082] Die Ergebnisse der integralen Analog- und der Laserbelichtung sind in Form der folgenden Parameter dargestellt:

50 D_{min}: Dichte im nicht belichteten Bereich

Empfindlichkeit E: Abszisse zur Dichte = 0,6 Als Abszissenwert wird die Dichte angegeben (relativer Empfindlichkeitswert)

Gamma-Wert G2: Schultergradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte D = D_{min} + 0,85 und dem Kurvenpunkt mit der Dichte D = D_{min} + 1,60.

55

Latentbildverhalten

Durchführung

60 [0083] Die unverarbeiteten Proben aus den Schichtaufbauten 1 bis 5 werden in einem Sensitometer analog belichtet. Nach 5'; 30'; 6 h und 24 h werden die belichteten Proben in dem oben genannten Prozess AP 94 verarbeitet. Anschließend werden die Gelb-, Purpur- und Blaugrün-Farbdichten eines Graufelds mit einer Dichte von ca. 0,5 gemessen. Die Dichteänderung in Abhängigkeit von der Verweilzeit zwischen Belichtung und Verarbeitung entspricht dem Latentbildverhalten des Materials.

65

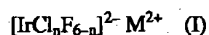
Ergebnisse

Schicht- aufbau	Licht- empfind- liche Schicht	Latentbildverhalten						Bemerkung
		131 nsec	40 msec	4,91 sec	30'-1,5'	6 h-1,5'	24 h-1,5'	
1	Gelb	2,85	2,92	2,90	0,10	0,12	0,12	Vergleich
	Purpur	3,15	3,14	3,12	0,14	0,15	0,17	
	Blaugrün	3,67	3,34	3,32	0,15	0,20	0,19	
2	Gelb	2,90	2,98	2,95	0,05	0,03	0,04	Erfindung
	Purpur	3,16	3,15	3,11	0,13	0,13	0,16	
	Blaugrün	3,67	3,34	3,32	0,15	0,20	0,19	
3	Gelb	2,87	2,92	2,91	0,09	0,10	0,12	
	Purpur	3,20	3,20	3,18	0,03	0,02	0,05	Erfindung
	Blaugrün	3,68	3,36	3,33	0,13	0,17	0,16	
4	Gelb	2,88	2,89	2,88	0,08	0,10	0,11	
	Purpur	3,10	3,12	3,14	0,04	0,05	0,07	Erfindung
	Blaugrün	3,67	3,34	3,32	0,14	0,19	0,18	
5	Gelb	2,99	2,96	2,95	0,09	0,10	0,11	
	Purpur	3,20	3,18	3,17	0,13	0,14	0,16	
	Blaugrün	3,87	3,54	3,50	-0,02	-0,03	-0,02	Erfindung

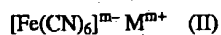
[0084] Es wird deutlich, dass Emulsionen, die die Verbindung der Formel (III) enthalten, eine geringere Dichteänderung und damit eine bessere Latentbildstabilität aufweisen.

Patentansprüche

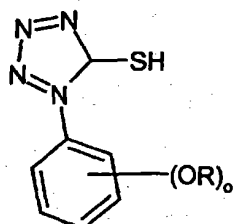
1. Farbfotografisches, negativ entwickelndes Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rot empfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenide zu wenigstens 95 mol-% aus AgCl bestehen, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Material mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, die mindestens eine Verbindung der Formel (I), (II) und (III) enthält:



worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 und M^{2+} 1 oder 2 Kationen mit einer Gesamtzahl von 2 positiven Ladungen,



worin m 2 oder 3 und M^{m+} 1 bis 3 Kationen mit einer Gesamtzahl von m positiven Ladungen,



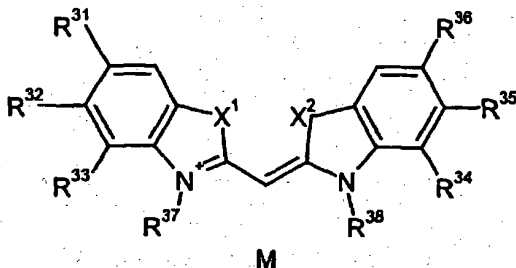
(III)

worin o 0, 1 oder 2 und R Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Verbindung (I) 10 nmol bis 5 μ mol pro Mol AgCl, die Menge der Verbindung (II) 10 nmol bis 10 μ mol pro Mol AgCl und die Menge der Verbindung (III) 0,1 mmol bis 5 mmol pro Mol AgCl beträgt.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberhalogenid zusätzlich mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe IVA, einem weiteren Metall aus der Gruppe VIIIB, einem Metall der Gruppe IIB des Periodensystems der Elemente oder mit Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Re, Au, Pr oder Ce dotiert wird.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidemulsion blauempfindlich ist und wenigstens eine Verbindung der Formel IX enthält



(IX)

worin

X¹ und X² unabhängig voneinander S oder Se,

R³¹ bis R³⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy, Aryl oder Hetarylgruppe oder R³¹ und R³² bzw. R³² und R³³, R³⁴ und R³⁵ bzw. R³⁵ und R³⁶ die restlichen Glieder eines ancondensierten Benzo-, Naphtho- oder heterocyclischen Ringes,

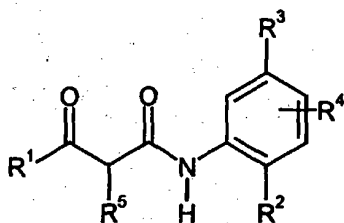
R³⁷ und R³⁸ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Sulfoalkyl-, Carboxyalkyl-, $-(CH_2)_1SO_2R^{39}SO_2$ -alkyl-, $-(CH_2)_1SO_2R^{39}CO$ -alkyl-, $-(CH_2)_1COR^{39}SO_2$ -alkyl-, $-(CH_2)_1-COR^{39}CO$ -alkyl-,

R³⁹ -N⁺- oder -NH-,

l eine ganze Zahl 1 bis 6 und

M ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Gegenion bedeuten.

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine blauempfindliche Schicht wenigstens einen Gelbkuppler der Formel IV enthält



(IV)

worin

R¹ Alkyl, Alkoxy, Aryl oder Hetaryl,

R² Alkoxy, Aryloxy oder Halogen,

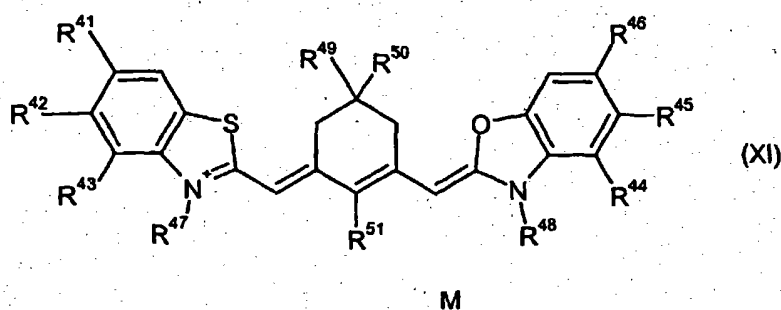
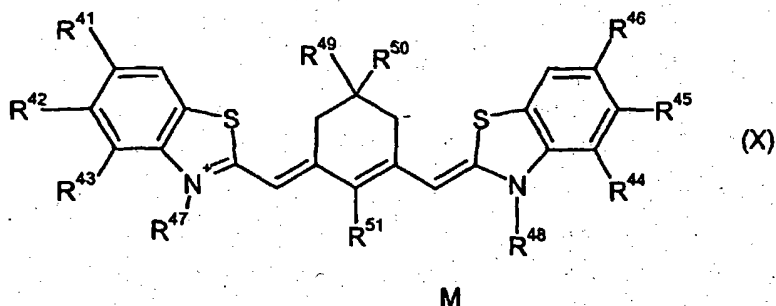
R³ -CO₂R⁶, -CONR⁶R⁷, -NHCO₂R⁶, -NHSO₂-R⁶, -SO₂NR⁶R⁷, SO₂NHCOR⁶, -NHCOR⁶,

R⁴ Wasserstoff oder einen Substituenten,

R⁵ Wasserstoff oder einen bei der Kupplung abspaltbaren Rest,

R⁶, R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten und einer der Reste R², R³ und R⁴ ein Ballastrest ist.

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidemulsion rottempfindlich ist und wenigstens eine Verbindung der Formel X oder XI enthält



worin

R^{41} bis R^{46} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen wie R^{31} bis R^{36} ,

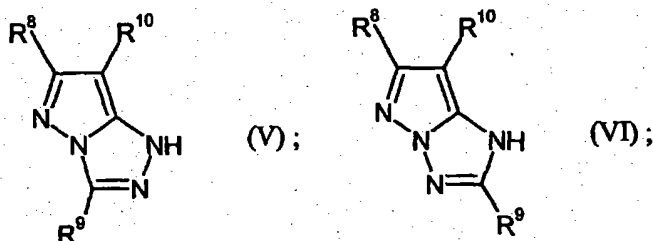
R^{47} und R^{48} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen wie R^{37} und R^{38}

R^{49} und R^{50} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R^{51} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe und

M ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Gegenion bedeuten.

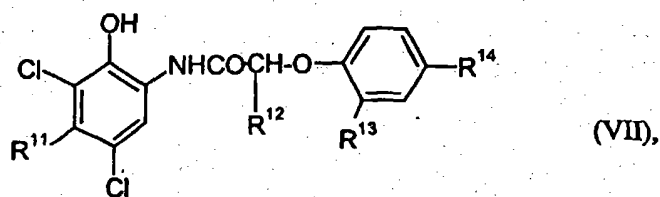
7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine grünpffindliche Schicht wenigstens einen Purpurkuppler der Formeln V oder VI enthält,



worin

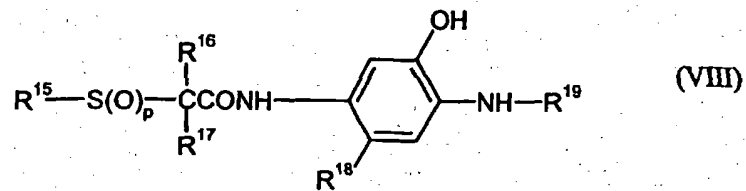
R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbamoyl oder Alkylsulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und wobei mindestens einer dieser Reste eine Ballastgruppe enthält, und R^{10} Wasserstoff oder einen bei der chromogenen Kupplung abspaltbaren Rest bedeuten.

8. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine rotimpfindliche Schicht wenigstens einen Blaugrünkuppler der Formel VII oder VIII enthält



worin

R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten.



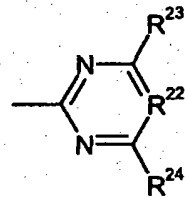
10 worin

R^{15} Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

R^{16}, R^{17} H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

R^{18} H oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe,

15 R^{19} $-\text{COR}^{20}$, $-\text{CO}_2\text{R}^{20}$, $-\text{CONR}^{20}\text{R}^{21}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$, $-\text{CO}-\text{CO}_2\text{R}^{20}$, $-\text{COCONR}^{20}\text{R}^{21}$ oder eine Gruppe der Formel



25 R^{20} Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

R^{21} H oder R^{20} ,

R^{22} $-\text{N}=\text{}$ oder $-\text{C}(\text{R}^{25})=\text{}$

R^{23}, R^{24}, R^{25} $-\text{OR}^{21}$, $-\text{SR}^{21}$, $-\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$, $-\text{R}^{21}$ oder Cl und

p 1 oder 2 bedeuten.

30

35

40

45

50

55

60

65